THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE

(ELECTROCHIMIE)

par

Jacques de LEPINAY

Comportement électrochimique du platine dans l'eutectique LiCl-KCl fondu

Soutenue le 8 Septembre 1972 devant la commission d'examen

M L. BONNETAIN Président

Mme M.J. BARBIER

M P. DESRE } Examinateurs

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE

(ELECTROCHIMIE)

par

Jacques de LEPINAY

Comportement électrochimique du platine dans l'eutectique LiCl-KCl fondu

Soutenue le 8 Septembre 1972 devant la commission d'examen

M	L. BONNETAIN	Président
Mme	M.J. BARBIER	Examinateurs
M	P. DESRE	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président: Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZEZ Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtamologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	COULOMB Max	Biologie animale
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale

MM. DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DESSAUX Georges	Physiologie animale
DODU Jacques	Mécanique appliquée
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
FELICI Noël	Electrostatique
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
GALLISSOT François	Mathématiques pures
GALVANI Octave	Mathématiques pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GERBER Robert	Mathématiques pures
GIRAUD Pierre	Géologie
KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM. KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie végétale
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
LEDRU Jean	Clinique médicale B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOUP Jean	Géographie
Mle LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MM. MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
MALINAS Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
NEEL Louis	Physique du solide
OZENDA Paul	Electrotechnique
PAUTHENET René	Electrotechnique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
PERRET René	Servomécanismes
PILLET Emile	Physique industrielle
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
REULOS René	Physique industrielle
RINALDI Renaud	Physique
ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
SANTON Lucien	Mécanique
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
SENGEL Philippe	Zoologie
SILBERT Robert	Mécanique des fluides
SOUTIF Michel	Physique Générale

MM.	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN ALice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie Générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DEPORTES Charles	Chimie Minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Geographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie Générale
	ROBERT André	Chimie Papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et Chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie

MM.	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie Générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique Générale

MAITRES DE CONFERENCES et MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie Analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et Organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique Générale

M.	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique Atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie Végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine Préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (IUT A)
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	SHAN Jean-Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie Pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY Stuard	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure d'ELECTROCHIMIE et d'ELECTROMETALLURGIE de Grenoble.

Je remercie respectueusement Monsieur le Professeur L. BONNETAIN, Directeur de l'E.N.S. d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble, de l'interêt qu'il a bien voulu porter à mes activités d'enseignement et de recherche et de la confiance qu'il me témoigne en me faisant l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame M.J. BARBIER, Professeur, qui, après m'avoir accueilli dans son laboratoire, m'a proposé le sujet de ce travail qu'elle a dirigé avec bienveillance et efficacité.

Je remercie vivement Monsieur P. DESRE, Professeur, qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches en acceptant de participer à ce jury.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur J. BESSON, Professeur, à qui je dois mon initiation à la recherche, de s'être toujours intéressé avec bienveillance à mes travaux.

Que soient également remerciés tous mes camarades de laboratoire, et tout spécialement Monsieur J. BOUTEILLON, qui, peu ou prou, ont participé en même temps que moi à la mise au point des différentes techniques dont il est fait usage dans le présent ouvrage.

Je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel technique du laboratoire, pour la compétence avec laquelle ils ont collaboré à certaines réalisations expérimentales, ainsi que pour la discrétion et la rapidité avec lesquelles ils ont embelli le manuscrit.

INTRODUCTION

L'électrode constituée par du platine en équilibre avec des solutions d'ions du platine, obtenues soit par oxydation anodique du métal, soit plus directement par la mise en solution de composés chlorés du platine, est souvent utilisée comme électrode de référence pour les études effectuées en milieux de chlorures fondus, lorsque la température est inférieure à 500°C. Stable et reproductible dans un grand domaine de concentrations, à la différence du couple Ag(I)/Ag, elle a donné entière satisfaction lors de nombreuses études effectuées dans l'eutectique LiCl-KCl fondu.

Malgré l'interêt que présente cette électrode et son usage fréquent, aucune étude systématique n'a encore été entreprise sur l'ensemble des points fondamentaux suivants : nature des espèces oxydées responsables de la tension d'électrode, mécanisme et cinétique de la réaction d'électrode.

Etant donné qu'on peut envisager l'existence, comme en milieu aqueux, de plusieurs ions de valences différentes, nous nous proposons d'abord d'identifier les espèces du platine présentes en solution et de rechercher si la composition des solutions dépend de leur mode de préparation. Cette première étude sera faite par potentiométrie et par coulométrie.

A l'aide des méthodes voltammétrique et chronopotentiométrique, nous établirons ensuite un bilan des réactions d'oxydo-réduction concernant le platine, dans le domaine d'électroactivité du solvant et en déterminerons les principales caractéristiques électrochimiques.

Etant en droit de supposer la très grande vitesse de la réaction électrochimique, caractérisant une bonne électrode de référence en milieu de sels fondus, nous mettrons ensuite en oeuvre les méthodes rapides de double impulsion galvanostatique et potentiostatique, afin d'étudier le mécanisme et la cinétique de la réaction.

L'utilisation de ces différentes méthodes nous permettra, dans un esprit critique, d'apprécier leurs performances ainsi que les limites de leur champ d'application, et d'établir les corrélations existant entre les données qu'elles fournissent.

1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL - ETUDE PAR POTENTIOMETRIE ET COULOMETRIE

Nous présentons d'abord le dispositif et les techniques au moyen desquels nous avons effectué l'ensemble des manipulations : montage électrique, cellules d'électrolyse et préparation de l'électrolyte.

Nous décrivons ensuite les premières expériences que nous avons effectuées à l'aide des méthodes potentiométriques et coulométriques, afin de mettre en évidence le degré d'oxydation caractérisant les ions du platine dans l'eutectique LiCl-KCl.

1, 1. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES GENERALES

1,11 - Four

Pour les manipulations de potentiométrie et de coulométrie, nous avons utilisé un four cylindrique à résistor de Kanthal alimenté en courant continu sous 34 V à l'aide d'un redresseur de 2,5 kW. Son diamètre intérieur est 10 cm et sa profondeur 30 cm. Pour les autres manipulations, qui exigent un espace laboratoire beaucoup plus petit, nous nous sommes servis d'un four HERMANN-MORITZ à résistor de Kanthal, d'une puissance de 1,5 kW alimenté sur le secteur à 220 V. Son diamètre intérieur est 6 cm et sa profondeur 15 cm.

Un dispositif "Pyrectron" à action modulée, relié à un thermocouple chromel-alumel, régule la température en "tout ou rien" à 450 ± 0,5°C. On lit directement la température sur le régulateur préalablement étalonné à l'aide d'un potentiomètre MECI.

1,12 - Cellules d'électrolyse

On introduit dans le four une gaîne d'acier inoxydable NS 30, destinée à recevoir la cellule d'électrolyse, à améliorer l'isothermicité et à constituer la partie inférieure de la cage de Faraday.

Les cellules d'électrolyse sont en verre pyrex qui présente une très bonne inertie chimique vis à vis des chlorures fondus. L'extrémité supérieure des cellules, située à environ 5 cm au-dessus de l'ouverture du four, est fermée par des bouchons en "Versilic" perforés pour laisser passage à divers tubes de pyrex servant à supporter les électrodes, à gaîner le thermocouple et à assurer la circulation des gaz. Cet ensemble est coiffé par un caisson en treillis métallique constituant la partie supérieure de la cage de Faraday.

1,13 - Electrolyte

1, 131. Solvant

1, 1311 - Propriétés.

Toutes les expériences ont été réalisées dans l'eutectique LiCl-KCl (58,8 moles de LiCl (R.P. Carlo ERBA) pour 41,2 moles de KCl (R.P. PROLABO))qui fond à 352° C. Les deux chlorures sont entièrement ionisés à l'état fondu et la concentration ionique totale à 450° C est 58 ions-gr.l^{-1} Il en résulte une conductance spécifique relativement élevée : 1,6 Ω^{-1} cm^{-1} (1,2). Le domaine d'électroactivité de l'eutectique pur est limité par la réduction des ions Li^+ et l'oxydation des ions Cl^- dont les tensions normales, par rapport au système Pt(II)N / Pt, sont respectivement - 3,304 V et + 0,322 V (3).

Les principales impuretés sont, dans l'ordre d'importance

. Na ($\sim 2.10^{-2}$ mole.l^{-1})

. Mg, Ca, eau, sulfate ($\sim 10^{-3}$ mole.l^{-1})

. Ba, nitrate et phosphate ($\sim 3.10^{-4}$ mole.l^{-1})

Un contrôle par voltammétrie cyclique (fig. 1), effectué sur des solutions contenant K_2PtCl_6 dans le solvant pur (courbe (1)) ou additionné, soit d'eau (courbe (2)), soit de nitrate NO_3K (courbe (3)), montre que les impuretés les plus gênantes (fig. 1) sont respectivement :

. l'eau (réduction vers - 1,3 V/Pt(II)N /Pt);

. les nitrates (réduction à - 0,9 puis - 1,1 V);

. le magnésium et le calcium (réduction vers - 2,5 V/Pt(II)N /Pt).

Une déshydratation poussée de l'eutectique est donc nécessaire, non seulement

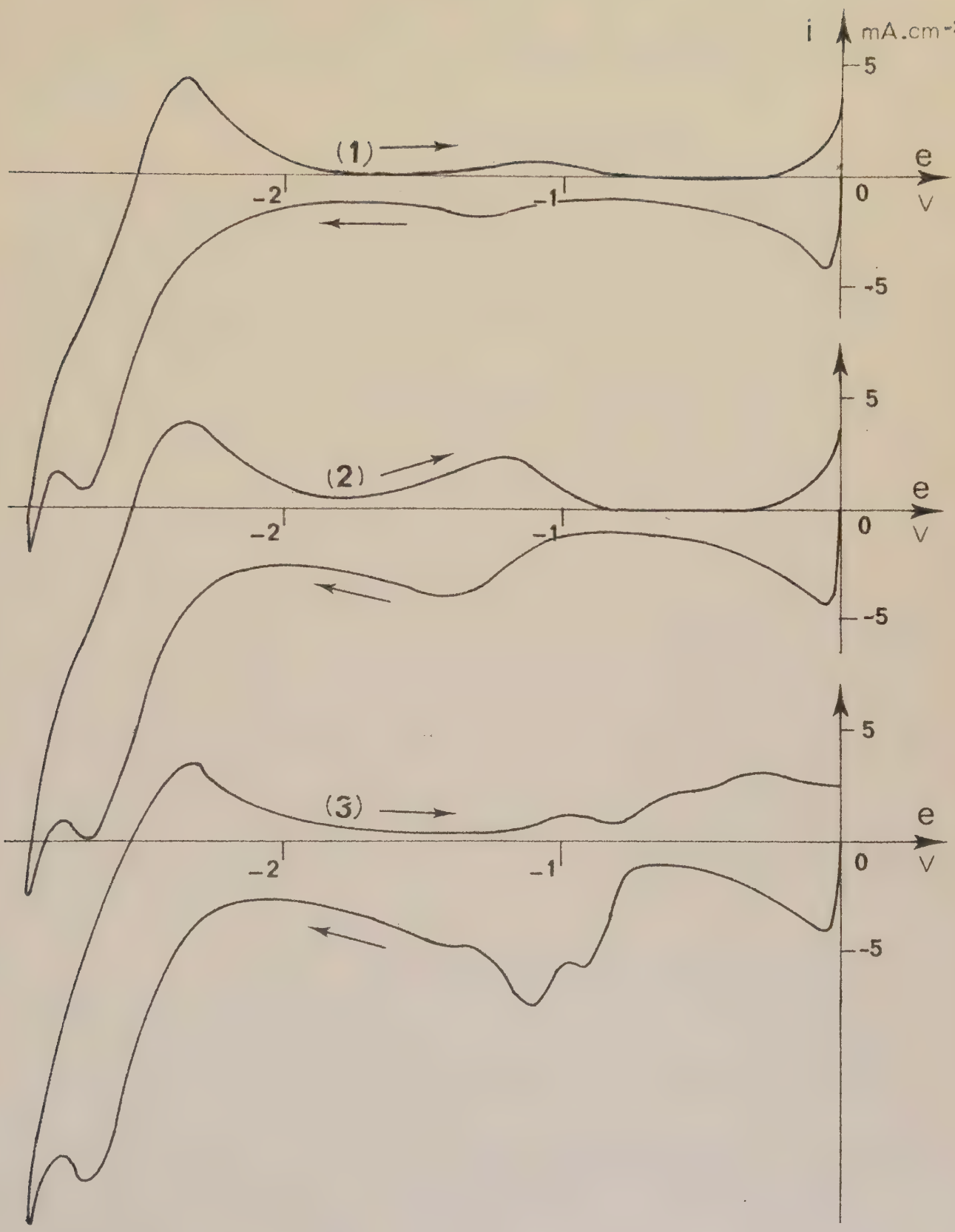


Figure 1

à cause de la superposition des vagues de réduction de l'eau et du platine, mais surtout à cause du fait que l'on observe, dans un solvant non déshydraté, la précipitation massive des ions du platine en platine métallique (4) ou en oxyde PtO (5-8).

1, 1312 - Déshydratation.

Les estimations de la quantité d'eau retenue dans l'eutectique fondu sans précaution particulière ne sont pas très concordantes : $\sim 10^{-3}$ mole.l^{-1} (9); 5.10^{-3} mole.l^{-1} (10); 5.10^{-2} mole.l^{-1} (11). Elles montrent cependant que la teneur en eau est anormalement élevée pour un sel fondu à 450° C, parce qu'elle est liée à la présence des ions du lithium qui ont une grande affinité pour l'eau.

On suppose que l'hydrolyse de LiCl s'opère selon les réactions suivantes :

$$LiCl + H_2O \rightleftarrows LiOH + KCl\uparrow$$

$$2\ LiCl + H_2O \rightleftarrows Li_2O + 2\ HCl\uparrow$$

LAITINEN et col. (12, 13) constatent, en introduisant du chlorure d'hydrogène gazeux dans le mélange fondu, que la teneur en eau restante est inférieure à 10^{-3} mole.l^{-1}; un dosage de l'oxygène présent en solution au moyen d'une méthode radioactive (11) montre que la déshydratation selon ce procédé fait passer la concentration totale en espèces oxygénées de 5.10^{-2} mole.l^{-1} à 2.10^{-3} mole.l^{-1} (eau, nitrate, phosphate, sulfate et silicate). Il subsiste de l'acide chlorhydrique sous forme de complexe : vraisemblablement HCl_2^- (14) à une concentration supérieure à 10^{-3} mole.l^{-1}, qui ne perturbe pas les études électrochimiques.

Nous avons effectué la déshydratation dans la cellule d'électrolyse de la manière suivante :

- barbotage d'argon U dans l'eutectique fondu pendant 2 heures, pour éliminer la majeure partie de l'eau.

- introduction au bulle à bulle pendant une heure, de chlorure d'hydrogène préalablement désséché et purifié, en passant successivement dans des flacons garnis d'acide sulfurique concentré, de pentoxyde de phosphore en granulés et de charbon actif.

- évacuation du chlorure d'hydrogène dissous au moyen d'un barbotage d'argon pendant 4 heures.

Dans ces conditions, le courant résiduel stationnaire correspondant à une polarisation cathodique de - 2 V d'une électrode de platine est égal à 0,7 $mA.cm^{-2}$, valeur comparable à celles annoncées par LAITINEN et col. (12).

Lorsque les concentrations en ions du platine sont inférieures à $5.\ 10^{-4}$ $mole.l^{-1}$, il est préférable d'effectuer la déshydratation en milieu oxydant pour éviter leur réduction partielle en platine métallique. Dans ce cas, nous avons suivi le même mode opératoire que précédemment en substituant, selon la méthode de MARICLE et HUME (15), le chlore au chlorure d'hydrogène. Le courant résiduel à - 2 V est alors voisin de 1 $mA.cm^{-2}$.

1, 132. Soluté

Nous avons utilisé l'hexachloroplatinate (IV) de potassium K_2PtCl_6 (qualité PROLABO) qui se présente sous la forme de flocons de poudre jaune orangé constituée de cristaux à réseau cubique.

Bien que les dérivés chlorés du platine de valence 4 et 2 soient tous décomposés à 450° C (16) lorsqu'ils sont purs, K_2PtCl_6 est soluble dans l'eutectique fondu. La mise en solution est extrêmement lente : il faut plus de 24 heures pour obtenir une solution contenant 0,1 $mole.l^{-1}$. Lors de la mise en contact de l'hexachloroplatinate de potassium avec l'eutectique fondu, on observe un changement de couleur du jaune orangé au rouge et un dégagement de chlore. Il semble donc que le platine (IV) soit réduit au moins partiellement à un degré d'oxydation inférieur.

La lenteur de la dissolution de K_2PtCl_6 nous a conduit à préparer à l'avance des solutions concentrées ($\sim$ 0,2 $mole.l^{-1}$) dans de l'eutectique déshydraté. On n'observe pas de précipité du platine dans ces solutions sans doute à cause de la formation de chlore, dont la solubilité dans l'eutectique est $1,5\ 10^{-4}$ $mole.l^{-1}$ (17) et qui permet de stabiliser les sels de platine. Ces solutions sont ensuite prélevées à l'aide de pipettes de capacités diverses, conservées à 120° C, à l'abri de l'air. Il suffit alors de réintroduire la pipette dans l'eutectique à 450° C pour obtenir une solution à la concentration désirée.

1, 2. - ETUDE DU SOLUTE A L'EQUILIBRE

1,21 - Données sur la stabilité des ions du platine

1, 211. En milieu aqueux

En solution aqueuse de chlorures, on ne connaît que les ions complexes $PtCl_4^=$ et $PtCl_6^=$ (18-19). On a l'équilibre suivant :

$$PtCl_6^= + Pt + 2\ Cl^- \rightleftarrows 2\ PtCl_4^= \qquad [1]$$

dont la constante dépend du milieu réactionnel. L'équilibre est très lent à s'établir et il y a toujours prédominance de Pt(IV) (20-21).

A 25° C et en milieu chlorhydrique, les tensions normales des équilibres :

$$PtCl_4^= + 2\ e^- \rightleftarrows Pt + 4\ Cl^- \qquad [2]$$

$$PtCl_6^= + 4\ e^- \rightleftarrows Pt + 6\ Cl^- \qquad [3]$$

sont respectivement + 0,73 V/E.N.H. et 0,72 V/E.N.H.

Lorsqu'on polarise anodiquement une électrode de platine en milieu chlorhydrique concentré, on observe une dissolution après échange de 4 électrons selon la réaction [3] avec un rendement Faraday de 100 % (22).

Quand on réduit cathodiquement les ions $PtCl_6^=$, il faut distinguer deux cas (23-24) :

- en l'absence de chlorures,
  $PtCl_6^=$ est réduit en $PtCl_4^=$ qui est aussitôt décomposé en Pt, si bien que le nombre d'électrons apparemment échangés est 4;
  $PtCl_4^=$ est réduit en platine selon la réaction [2].
- en présence de chlorures,
  $PtCl_6^=$ est réduit en $PtCl_4^=$ selon la réaction

$$PtCl_6^= + 2\ e^- \rightleftarrows PtCl_4^= + 2\ Cl^- \qquad [4]$$

La réduction de $PtCl_4^=$ n'apparaît pas avant celle des ions H^+, la réaction [2] étant d'autant plus inhibée que la concentration en chlorures augmente.

1, 212. En milieu de sels fondus

On a étudié, par spectrophotométrie, des solutions de K_2PtCl_4 dans l'eutectique LiCl-KCl (23-24). On observe un seul ion complexe brun rouge, tétracoordiné, dont la structure carrée plane, bien que légèrement déformée, est caractéristique de l'ion $PtCl_4^=$ (25). Nous ne connaissons pas d'observation semblable au sujet de la valence 4 du platine.

En polarisant anodiquement le platine en milieu de chlorures fondus, certains auteurs ont observé la formation de la valence 2 (3, 26 à 30) d'autres, de la valence 4 (4, 31). Aucune étude systématique de la constitution ionique de la solution n'a été entreprise dans le cas où l'on a obtenu la valence 2.

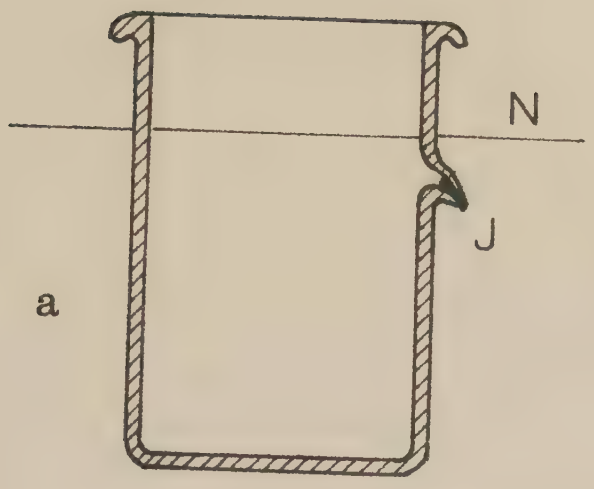
Notre première étude consiste donc à rechercher, par potentiométrie, laquelle des deux valences est la plus stable dans l'eutectique LiCl-KCl fondu, soit après introduction directe de K_2PtCl_6 (§ 1, 23), soit après oxydation anodique du platine dans le solvant pur (§ 1, 241); un contrôle coulométrique est ensuite effectué par réduction cathodique de ces solutions (§ 1, 242).

1,22 - Conditions expérimentales

1, 221. Cellule et Electrodes

La cellule est un cylindre de pyrex de 55 mm de diamètre. Elle reçoit trois creusets en pyrex (fig. 2 a) constituant les compartiments de mesures (Ø = 20 mm) et le compartiment de référence (Ø = 10 mm). Ils sont introduits dans l'électrolyte après déshydratation de celui-ci et remplis jusqu'à égalité des niveaux N entre l'intérieur et l'extérieur, à l'aide d'une pipette coudée coulissant et pivotant dans le bouchon en "Versilic". La jonction électrolytique se fait par l'intermédiaire d'un tampon en amiante obstruant l'orifice capillaire J pratiqué aux deux tiers de la hauteur des creusets. Le volume d'électrolyte dans les compartiments de mesure est 15 ml, dans le compartiment de référence 3,5 ml.

Le soluté est introduit dans les compartiments cathodique et de référence à l'aide d'une pipette en pyrex spéciale (fig. 2 b) dont l'extrémité inférieure est obstruée de KCl. La concentration dans le compartiment de référence est $3,5\ 10^{-2}$ mole.l^{-1} de K_2PtCl_6. Toutes les manutentions se font



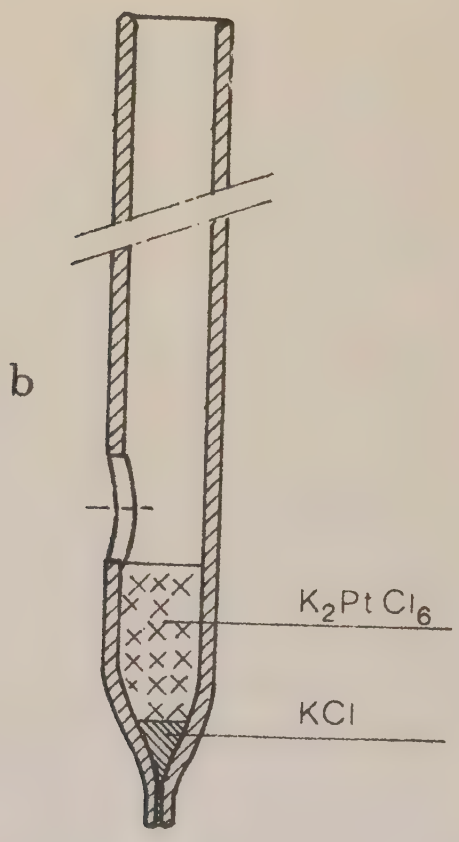


Figure 2

sous atmosphère d'argon circulant au-dessus de l'électrolyte.

Les trois électrodes sont constituées d'un fil de platine (Ø 0,5 mm) enroulé en tire-bouchon : leur surface est 3 cm^2. Elles sont soudées à un tube en pyrex coulissant dans le bouchon et permettant de les maintenir au-dessus du niveau de l'électrolyte pendant la dissolution du soluté.

1, 222. Montage électronique

Les lectures de tension sont effectuées à l'aide d'un millivoltmètre électronique PHILIPS GM 60-20 de grande impédence d'entrée (10^{12} Ω).

Les polarisations d'électrode ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL ASA 10-10 régulant la tension aux bornes d'une résistance fixe (montage galvanostatique).

1,23 - Potentiométrie après additions successives d'hexachloroplatinate de potassium

On immerge l'électrode dans la solution, après introduction (§ 1, 221) de quantités pesées de K_2PtCl_6 dans le compartiment cathodique et on observe la tension prise par rapport à l'électrode de référence. Celle-ci se stabilise en quelques minutes et on effectue la mesure systématiquement une demi-heure après l'immersion. Puis on relève l'électrode au-dessus du bain et on opère l'addition suivante.

La tension observée dans l'eutectique pur est - 0,64 V, par rapport à l'électrode de référence (Pt/K_2PtCl_6 3,5. 10^{-2} mole.l^{-1}), valeur comparable à celles relevées dans la littérature (8).

La figure 3 reproduit les résultats et montre que la tension varie linéairement en fonction du logarithme de la concentration C de K_2PtCl_6. La pente de la droite e = f($\log_{10}$ C), pour des concentrations de soluté comprises entre 4. 10^{-4} et 3,5. 10^{-2} moles.l^{-1}, est 73 mV par décade; cette valeur est très proche de la pente théorique 71,5 mV par décade, calculée en supposant que l'électrode suit un comportement de NERNST, et que l'équilibre d'oxydo-réduction observé implique un échange de deux électrons.

Nous ne connaissons qu'un exemple d'étude potentiométrique, après addition directe de K_2PtCl_6 dans l'eutectique LiCl-KCl (4). La pente observée est 65 mV par décade, ce qui est compatible avec la valeur n = 2 que nous avons trouvée.

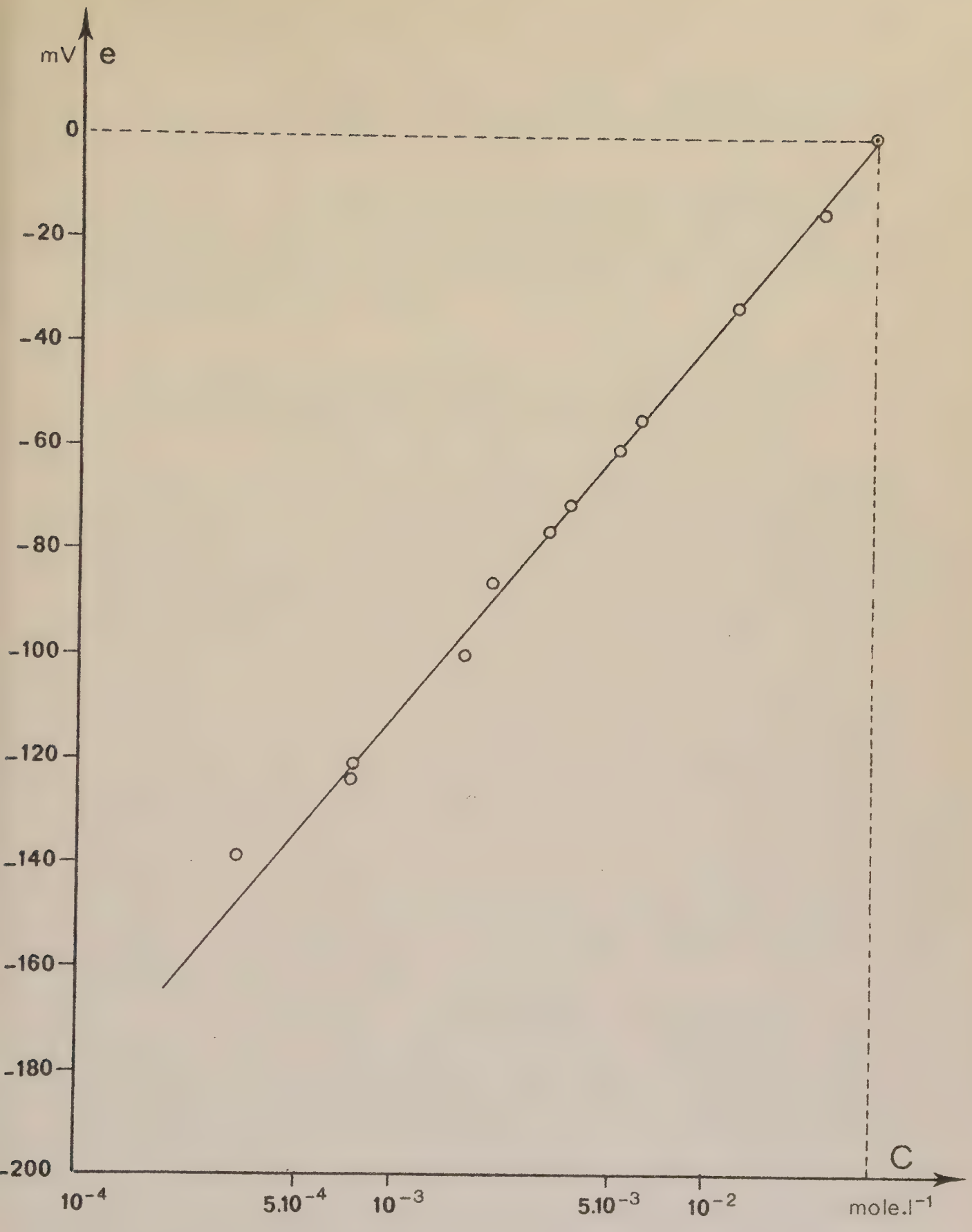

mV
e
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
-140
-160
-180
-200
C
10^{-4}
5.10^{-4}
10^{-3}
5.10^{-3}
10^{-2}
mole.l^{-1}

Figure 3

De même, une pente de 72 mV par décade a été obtenue en dissolvant $PtCl_2$ dans l'eutectique $MgCl_2$-NaCl-KCl fondu à 475° C (32).

Ces expériences nous permettent de connaître le nombre d'électrons échangés lorsqu'une électrode de platine est en équilibre avec une solution obtenue par addition de K_2PtCl_6, et non la valence effective des ions présents en solution.

1,24 - Potentiométrie après variations de la concentration par voie électrochimique

1, 240. - Pour connaître la valence des ions en solution, nous avons déterminé le nombre de coulombs qu'il faut pour obtenir des tensions d'équilibre identiques à celles enregistrées après additions. Nous avons réalisé ces mesures, soit par élaboration des solutions au moyen d'oxydation anodique du platine (§ 1, 241), soit par réduction cathodique (§ 1, 242) des solutions obtenues par addition ou par voie électrochimique.

1, 241. Solutions obtenues par oxydation anodique du platine

Nous avons imposé à l'électrode de platine située dans le compartiment anodique des densités de courant comprises entre 0,5 et 10 $mA.cm^{-2}$, valeurs correspondant à celles indiquées par LAITINEN et LIU (3) pour l'élaboration de leur électrode de référence. On observe la formation au voisinage de l'électrode de traînées rouges qui se diluent rapidement dans l'eutectique. On obtient alors une solution rouge orangée limpide, d'aspect analogue à celles préparées directement à partir de K_2PtCl_6 (§ 1, 132).

Dans tout le domaine des concentrations étudiées ($7.\ 10^{-4} < C < 10^{-2}$ $mole.l^{-1}$), nous avons obtenu (figure 4) une droite $e = f(\log_{10}C)$ de pente 73 mV par décade (droite 1) très proche de la pente théorique (droite 2) correspondant à un échange de deux électrons. Ce résultat confirme celui de LAITINEN et LIU (3).

Nous avons tracé sur la figure la droite théorique $e = f(\log_{10}C)$ (droite 3) en supposant que la dissolution et l'équilibre se produisent avec échange de 4 électrons, ainsi que les points expérimentaux (droite 4) correspondant à des concentrations calculées en supposant une dissolution anodique, après échange de 4 électrons.

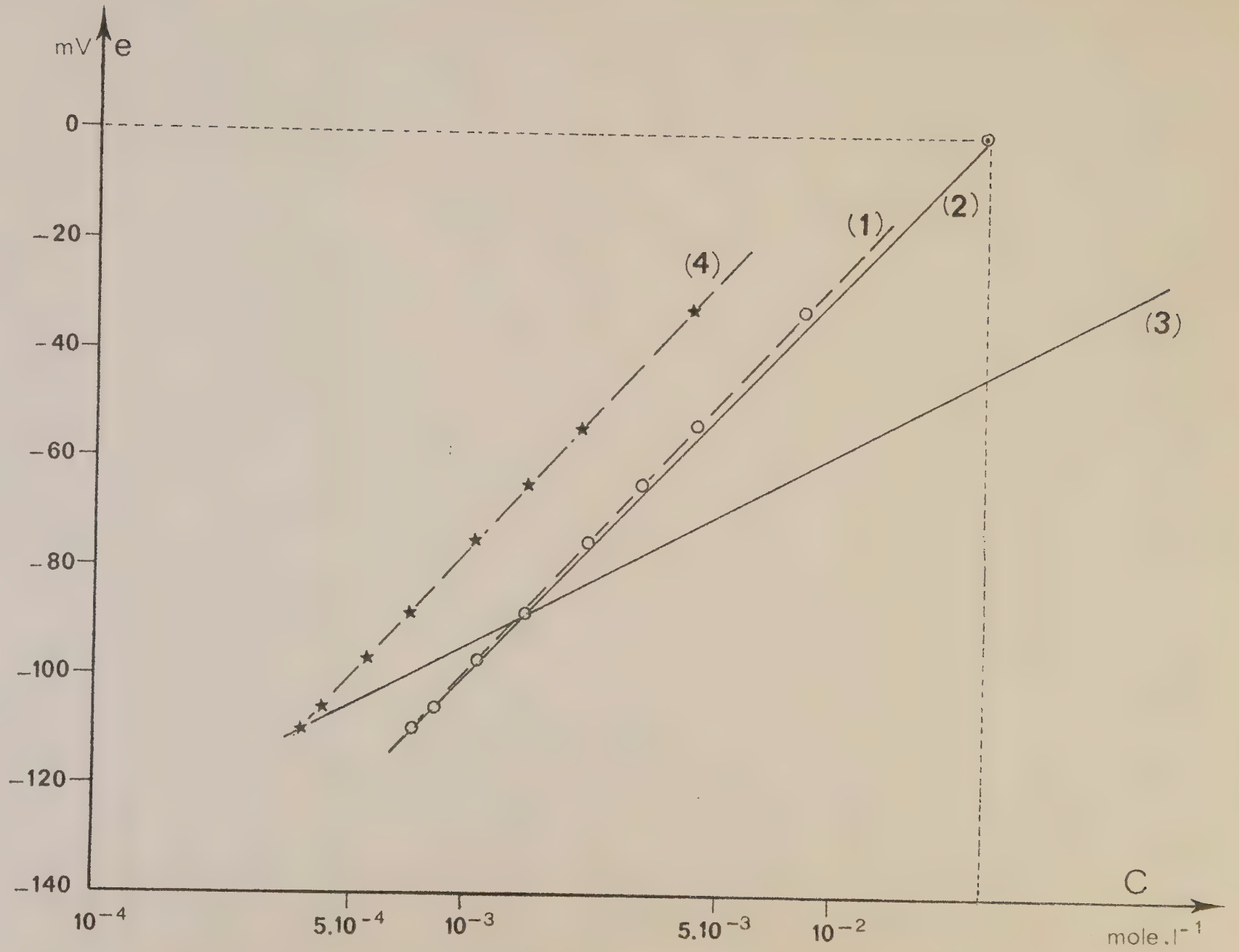


Figure 4

La figure 4 montre ainsi que l'hypothèse de la formation de Pt(IV) par oxydation anodique ne peut être envisagée dans aucun domaine des concentrations obtenues.

1, 242. Réduction cathodique des solutions de K_2PtCl_6

Ces expériences, généralement couplées avec celles d'oxydation anodique (§ 1, 241), ont été réalisées, soit à partir de la solution obtenue à l'issue de la dernière addition relative à l'étude précédente, soit à partir d'une solution de concentration 2.10^{-2} mole.l^{-1} préparée directement. Le compartiment cathodique contient la solution à réduire et le compartiment anodique de l'eutectique pur.

On impose des densités de courant comprises entre 0,5 et 2 mA.cm^{-2}, selon les concentrations cathodiques. On vérifie que la surtension cathodique ne s'abaisse pas au-dessous de - 0,1 V, afin de s'assurer que la densité de courant imposée est inférieure au courant limite de diffusion des ions du platine. On mesure la tension de la cathode une demi-heure après interruption de la polarisation et on calcule les modifications de concentration d'après la quantité d'électricité qui a traversé la cellule.

On observe sur l'électrode un dépôt de grosses dendrites brillantes et planes, en forme de fougères (fig. 11) de platine pur, dès les premières polarisations, ce qui indique que la réduction électrochimique se fait jusqu'au métal.

Les tensions observées sont reportées en fonction du logarithme de la concentration calculée sur la figure 5.

On constate qu'en calculant la concentration, en supposant une réduction après échange de deux électrons (points o), la courbe e = $f(\log_{10}C)$ suit d'assez près la droite de pente théorique 71,5 mV par décade (droite (1)). Les points pris pour des concentrations inférieures à 5.10^{-3} mole.l^{-1} s'écartent de la droite : en effet, l'imprécision sur le calcul de la concentration C est proportionnelle au rapport de la concentration initiale sur la concentration finale. De plus, en opérant par polarisation anodique (§ 1, 241), nous n'avons pas constaté d'écart dans le domaine des faibles concentrations.

Nous avons aussi figuré par la droite (2) la pente théorique correspondant à un échange de quatre électrons ainsi que les points expérimentaux (points étoiles - courbe (3)) correspondant à cette hypothèse, qui n'est donc vérifiée en aucun domaine de concentrations.

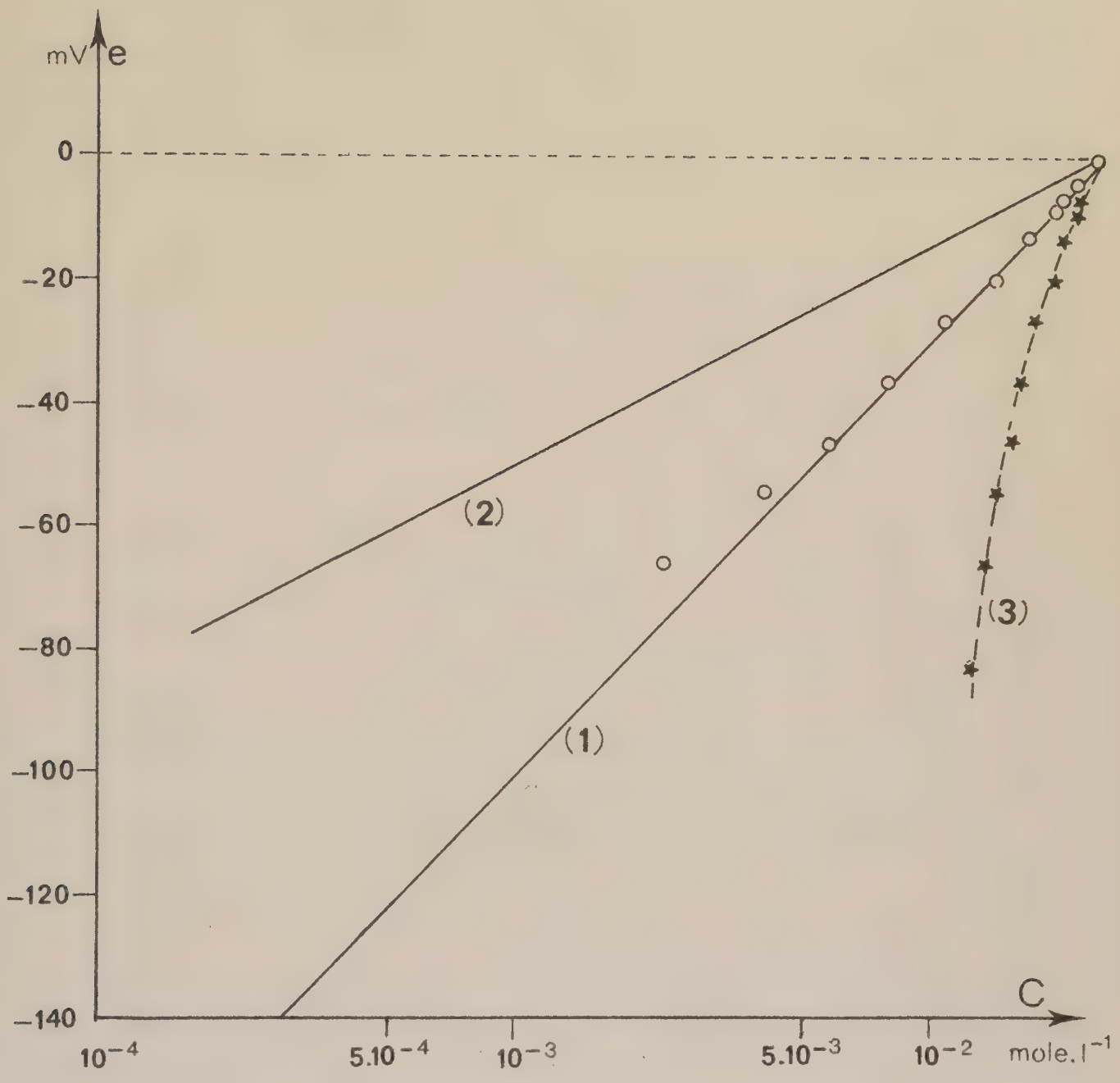


Figure 5

1,25 - Discussion des résultats

1, 250. Nous envisageons cinq mécanismes de dissolution du soluté dans l'eutectique fondu (§ 1, 251 à 1, 255) et nous établissons pour chacun la relation entre la concentration C de K_2PtCl_6 et la tension e de l'équilibre, dans le but d'estimer les proportions respectives des valences 2 et 4 du platine présent en solution.

Nous supposons que :

- les espèces solutées effectivement présentes sont les ions $PtCl_6^=$ et $PtCl_4^=$, à l'exclusion de toute autre espèce Pt(IV) et Pt(II) (25).
- les ions $PtCl_6^=$ et $PtCl_4^=$ étant en faible concentration, on peut admettre que leurs coefficients d'activité sont sensiblement constants.
- la solution étant très diluée, $a_{Cl^-} = 1$.

1, 251.

$$K_2PtCl_6 \rightarrow PtCl_6^= + 2\ K^+$$

$$PtCl_6^= + 4\ e^- \rightleftarrows Pt + 6\ Cl^- \qquad [3]$$

Dans ce cas, la tension d'équilibre s'écrit :

$$e = e_3^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{[PtCl_6^=]}{[Cl^-]^6} = e_3^\circ + 0{,}0358 \log_{10} C$$

1, 252.

$$K_2PtCl_6 \rightarrow PtCl_4^= + 2\ K^+ + Cl_2$$

$$PtCl_4^= + 2\ e^- \rightleftarrows Pt + 4\ Cl^- \qquad [2]$$

$$e = e_2^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[PtCl_4^=]}{[Cl^-]^4} = e_2^\circ + 0{,}0715 \log_{10} C$$

1, 253.

$$K_2PtCl_6 \rightarrow Pt + 2\ K^+ + 2\ Cl^- + 2\ Cl_2$$

Dans ce cas, la tension est indépendante de C, dès que la solution est saturée en chlore.

Nous rejetons de suite cette hypothèse, étant donné que la polarisation cathodique conduit au dépôt de platine métallique (§ 1, 242).

1, 254.

$$K_2PtCl_6 \rightarrow PtCl_6^{=} + 2\,K^+$$

$$PtCl_6^{=} + Pt + 2\,Cl^- \rightleftarrows 2\,PtCl_4^{=} \qquad |1|$$

puis

a) $$PtCl_6^{=} + 4\,e^- \rightleftarrows Pt + 6\,Cl^- \qquad |3|$$

b) $$PtCl_4^{=} + 2\,e^- \rightleftarrows Pt + 4\,Cl^- \qquad |2|$$

c) $$PtCl_6^{=} + 2\,e^- \rightleftarrows PtCl_4^{=} + 2\,Cl^- \qquad |4|$$

Les tensions correspondant aux réactions a), b) et c) sont égales puisqu'il y a équilibre entre les ions $PtCl_6^{=}$, $PtCl_4^{=}$ et le platine.

$$e = e_2^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{|PtCl_4^{=}|}{|Cl^-|^4}$$

$$e = e_3^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{|PtCl_6^{=}|}{|Cl^-|^6}$$

$$e = e_4^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{|PtCl_6^{=}|}{|PtCl_4^{=}||Cl^-|^2}$$

Tenant compte de la constante de l'équilibre |1|

$$K = \frac{|PtCl_4^{=}|^2}{|PtCl_6^{=}||Cl^-|^2} = \frac{|PtCl_4^{=}|^2}{|PtCl_6^{=}|}$$

et de la relation :

$$C = |PtCl_6^{=}| + \frac{|PtCl_4^{=}|}{2}$$

on trouve :

$$PtCl_4^{=} = \frac{K\left(\sqrt{1 + \frac{16C}{K}} - 1\right)}{4}$$

donc :

$$e = e_2^{\circ\prime} + 0{,}0715 \log_{10} K\left(\sqrt{1 + \frac{16C}{K}} - 1\right)$$

- Si $K \to +\infty$ ou si $C \to 0$, $|PtCl_4^{=}| \to 2\,C$ et la pente $\frac{d\,e}{d\,\log_{10}C} \to 71{,}5$ mV par décade. On obtient la même droite que celle relative à l'hypothèse 1, 252 avec un décalage en tensions de + 0,021 V.

- Par contre, si $K \to 0$ ou si C devient grand, $|PtCl_4^{=}| \to \sqrt{K\,C}$ et la pente tend vers 35,8 mV par décade. On obtient la même droite que celle relative à 1, 251 avec un décalage en tensions de + 0,018 $\log_{10}K$.

- Pour les valeurs intermédiaires de K et de C, la relation $e = f(\log_{10}C)$ n'est plus linéaire. On obtient alors un faisceau de courbes comprises entre les droites de pente 0,0715 V par décade et 0,0358 V par décade se coupant aux coordonnées caractérisant l'électrode de référence.

1, 255.

$$K_2PtCl_6 \to PtCl_4^{=} + 2\,K^+ + Cl_2$$

$$2\,PtCl_4^{=} \rightleftarrows PtCl_6^{=} + Pt + 2\,Cl^- \qquad |1|$$

puis

$$a)\ PtCl_6^{=} + 4\,e^- \rightleftarrows Pt + 6\,Cl^- \qquad |3|$$

$$b)\ PtCl_4^{=} + 2\,e^- \rightleftarrows Pt + 4\,Cl^- \qquad |2|$$

$$c)\ PtCl_6^{=} + 2\,e^- \rightleftarrows PtCl_4^{=} + 2\,Cl^- \qquad |4|$$

La relation entre $|PtCl_6^{=}|$ et $|PtCl_4^{=}|$ est alors :

$$C = |PtCl_4^{=}| + 2\,|PtCl_6^{=}|$$

On obtient :

$$PtCl_4^{=} = \frac{K\left(\sqrt{1 + \frac{8\,C}{K}} - 1\right)}{4}$$

et

$$e = e_2^{o'} + 0{,}0715\,\log_{10}K\left(\sqrt{1 + \frac{8\,C}{K}} - 1\right)$$

La discussion dans ce cas est la même que celle relative à l'hypothèse précédente. Dans les conditions limites :

$K \to \infty$ ou $C \to 0$, la courbe se confond avec la droite correspondant à l'hypothèse 1, 252;

$K \to 0$ ou C croissant, la courbe se confond avec la droite correspondant à l'hypothèse 1, 251;

1, 256. Conclusion

La figure 6 fait la synthèse des figures 3, 4 et 5 en rassemblant les tracés $e = f(\log_{10} C)$ correspondant aux différents procédés de variation de concentration du soluté. La tension d'une électrode de platine en équilibre avec une solution de K_2PtCl_6 10^{-2} mole.l^{-1} a été prise comme origine.

Sur cette même figure, on a représenté les variations théoriques $e = f(\log_{10} C)$ obtenues :

pour l'hypothèse 1, 251, par la droite (1)

pour l'hypothèse 1, 252, par la droite (2)

pour l'hypothèse 1, 255, par la droite (1) pour K = o

par la droite (2) pour K = ∞

par un faisceau de courbes calculées pour différentes valeurs de K.

L'ensemble des points expérimentaux se situe au voisinage de la droite (2); il fait apparaître une concordance satisfaisante en faveur de la prédominance de $PtCl_4^=$, quel que soit le mode de préparation du soluté. Nous ne saurions envisager un équilibre de dismutation de l'ion tétrachloroplatinate pour lequel la constante $K = \frac{|Pt(II)|^2}{|Pt(IV)|}$ soit inférieure à 1. Selon les hypothèses formulées au § 1, 250, le rapport $\frac{|Pt(II)|}{|Pt(IV)|}$ serait toujours supérieur à 10 dans le domaine des concentrations étudiées.

Il nous reste donc le choix entre les hypothèses 1, 252, 1, 254 et 1, 255. Nous rejetons cependant l'hypothèse 1, 254 pour les raisons suivantes :

- On observe un dégagement de chlore pendant la mise en solution (§ 1, 132) : le pouvoir oxydant de la solution est donc inférieur à celui du soluté. Un tel dégagement de chlore a été remarqué par DELARUE (6), lors de la dissolution de $PtCl_4$ dans l'eutectique fondu; il l'attribue à la réduction du platine (IV) en platine (II).

- En effectuant une réduction cathodique du soluté, après additions successives de K_2PtCl_6 (§ 1, 242), nous ne retrouvons la correspondance entre tension et concentration de K_2PtCl_6 que si on envisage une réduction par échange de deux électrons : le pouvoir oxydant de l'hexachloroplatinate a donc diminué de moitié. Si K_2PtCl_6 passait directement en solution sous forme de $PtCl_6^=$ sans dégagement de chlore, il conserverait l'intégralité de son pouvoir oxydant, quelles que soient les possibilités d'interactions avec le platine (§ 1, 254).

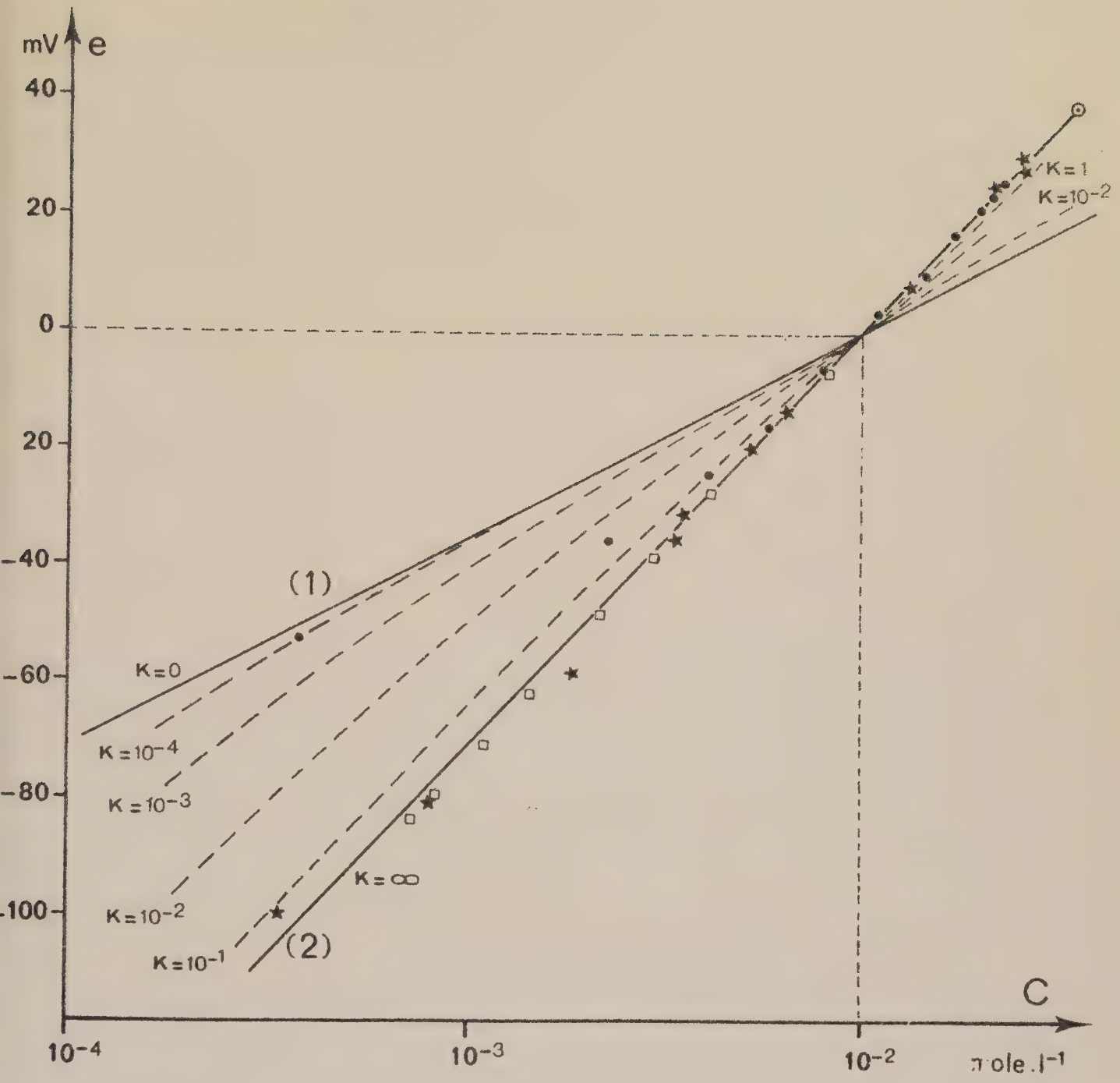

mV
e
40
20
0
20
-40
-60
-80
-100
(1)
K=0
K=10⁻⁴
K=10⁻³
K=10⁻²
K=10⁻¹
K=∞
(2)
K=1
K=10⁻²
C
10⁻⁴
10⁻³
10⁻²
mole.l⁻¹

Figure 6

Finalement, les deux hypothèses que nous retenons conduisent au schéma de dissolution de K_2PtCl_6 selon la réaction

$$K_2PtCl_6 \rightarrow PtCl_4^{=} + 2\ K^+ + Cl_2$$

auquel se superpose éventuellement l'équilibre de dismutation de $PtCl_4^{=}$ faisant apparaître des ions $PtCl_6^{=}$ dans la solution. L'expérience montre qu'en présence de platine, la concentration en ions $PtCl_6^{=}$ demeure nettement inférieure à celle des ions $PtCl_4^{=}$.

2. ETUDE PAR VOLTAMMETRIE

Les méthodes de voltammétrie et de chronopotentiométrie permettent de déceler les réactions électrochimiques susceptibles de se produire lorsqu'on polarise une électrode dans une solution et de détecter les étapes intermédiaires lentes, qu'elles soient chimiques ou électrochimiques.

Nous avons utilisé tout d'abord la méthode de voltammétrie triangulaire dans le but d'étudier, dans toute l'étendue du domaine d'électroactivité du solvant, le comportement d'une électrode de platine (§ 2,3) et les possibilités d'oxydation et de réduction du soluté dans le solvant (§ 2,4).

2, 1. - PRINCIPE DE LA METHODE VOLTAMMETRIQUE

2,10. - Cette méthode consiste à imposer à une électrode fixe une tension variant linéairement en fonction du temps et à enregistrer la réponse en courant correspondant au programme des tensions appliquées. Nous avons travaillé essentiellement avec la méthode à balayage unique.

La tension imposée à l'électrode s'écrit :

$$e = e_i \pm v\,t \qquad |2 - 01|$$

e = tension à l'instant t

e_i = tension initiale

v = vitesse de variation de la tension, en $V.s^{-1}$

La théorie de la voltammétrie à balayage unique a été traitée dans les conditions de diffusion linéaire semi-infinie pour le cas de processus réversibles impliquant uniquement des espèces solubles (33, 34), et pour le cas du dépôt réversible d'une substance insoluble (35).

2,11 - Processus reversible impliquant uniquement des espèces solubles

Lorsqu'on impose un balayage cathodique, si on suppose nulle la concentration initiale de la forme réduite, le courant observé doit obéir à la relation suivante :

$$I = 10^{-3} \frac{(nF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} A C^{\circ} (D_{ox} v)^{1/2} P\left(\frac{nF}{2RT} v t\right)$$

I = intensité du courant cathodique en ampères

A = surface de l'électrode en cm^2

C° = concentration globale (ion-gr.l^{-1}) de l'espèce oxydée dont le coefficient de diffusion D_{ox} est exprimé en $cm^2.s^{-1}$.

n = nombre d'électrons échangés

P est une fonction complexe de la variable $\frac{nF}{2RT} v t$; le courant I qui lui est proportionnel est représenté par la courbe 1 (figure 7); si l'on suppose un échange de deux électrons, son amplitude maximale, appelée courant de pic I_p, a pour valeur à 450° C :

$$I_p = 175\ n^{3/2} A C^{\circ} (D_{ox} v)^{1/2} \qquad |2 - 02|$$

La tension de pic e_p est liée à la tension de demi-vague polarographique $e_{1/2}$ par la relation :

$$e_p = e_{1/2} - \frac{1,1\ RT}{nF} = e_{1/2} - \frac{0,0686}{n} \qquad \text{à } 450^{\circ} C$$

Lorsqu'on impose un balayage répétitif, la différence entre les tensions de pics anodique et cathodique est :

$$\Delta e_p = \frac{0,137}{n} V \qquad |2 - 03|$$

2,12 - Processus reversible avec formation de dépôt insoluble

Lorsqu'on réduit un ion métallique en métal, si l'activité du dépôt est égale à 1 (métal pur identique à celui de l'électrode), la relation suivante est vérifiée :

$$I = 2.10^{-3} \frac{(nF)^{3/2}}{(\pi RT)^{1/2}} A C^{\circ} (D_{ox} v)^{1/2} \Phi(\lambda)$$

expression pour laquelle :

$$\Phi(\lambda) = \exp(-\lambda^2) \int_0^{\lambda} \exp(z^2)\ dz$$

$$\lambda = \left(\frac{nF}{RT} v t\right)^{1/2}$$

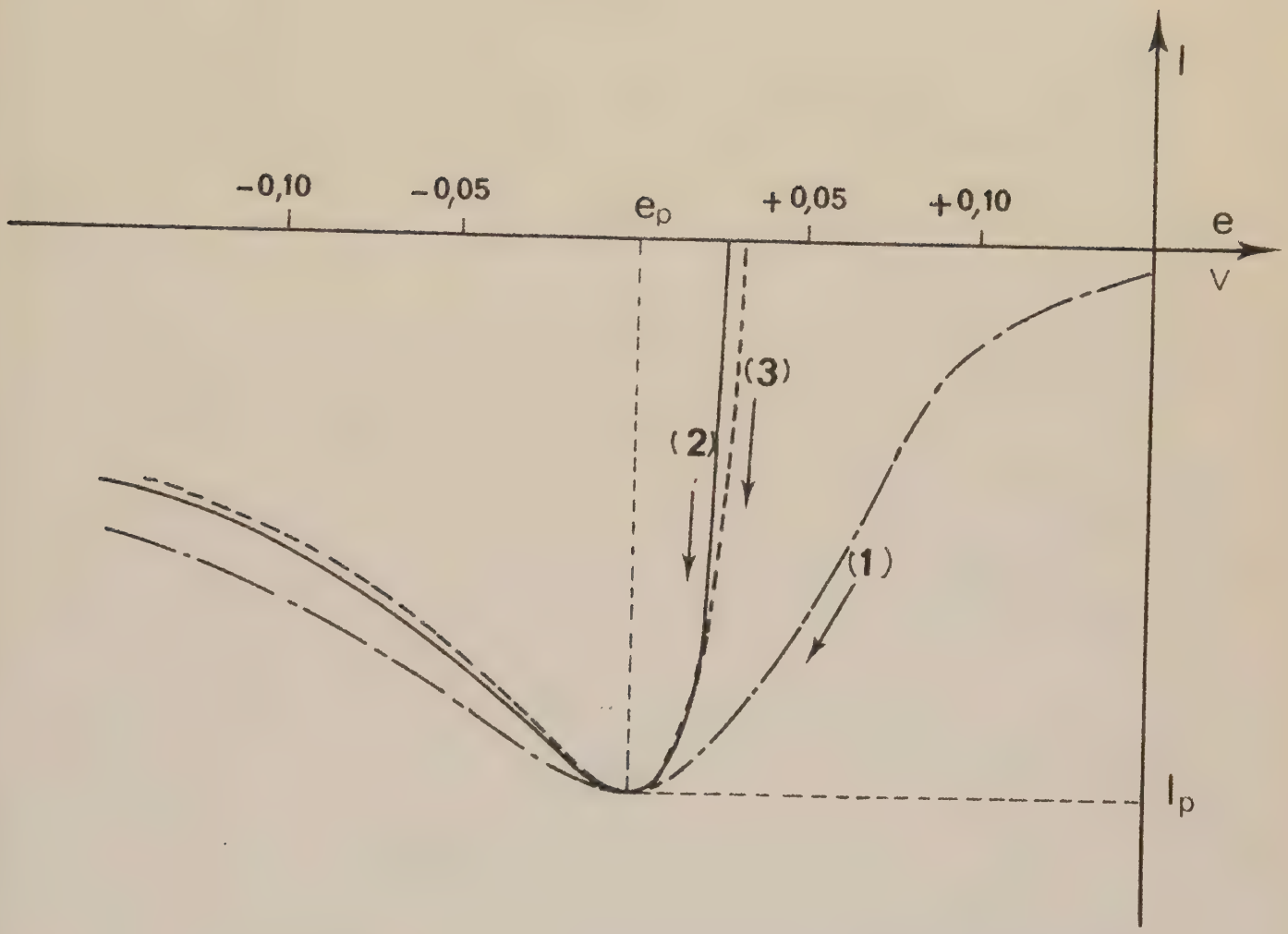


Figure 7

$\bar{z}$ = variable auxiliaire

La fonction $\Phi(\lambda)$ présente un maximum; il lui correspondra donc un courant de pic :

$$I_p = 236\ n^{3/2}\ A\ C^\circ\ D_{ox}^{1/2}\ v^{1/2} \qquad |2 - 04|$$

à 450° C pour une tension de pic :

$$e_p = e_1 - \frac{0,0535}{n}\ V \qquad |2 - 05|$$

La différence entre les tensions de pic e_p et de demi-pic $e_{p/2}$ est donnée par la relation :

$$e_{p/2} - e_p = 0,77\ \frac{RT}{nF} = \frac{0,048}{n}\ V \qquad \text{à } 450°C \qquad |2 - 06|$$

Nous avons représenté sur la figure 7 (courbe 2) la variation théorique du courant en fonction de la tension cathodique imposée lorsque le processus reversible implique un échange de deux électrons.

Si on fait coïncider les valeurs des tensions et des courants de pic, la comparaison de la phase initiale de la réponse $I_{(e)}$ expérimentale avec celle des courbes théoriques (1) et (2) permet un diagnostic sur la solubilité des espèces mises en jeu au cours de la réaction électrochimique.

2,13 - Processus d'électrode totalement irréversible

Le problème a été résolu par DELAHAY (36). Le courant est de la forme :

$$I = 10^{-3} \left(\frac{\pi F}{RT}\right)^{1/2} n\ (\alpha\ n_a)^{1/2}\ A\ C^\circ\ (D_{ox}\ v)^{1/2}\ f\ (e)$$

α = coefficient de transfert de l'étape électrochimique qui limite la vitesse

n_a = nombre d'électrons échangés au cours de cette étape

$f(e)$ = fonction de la tension dépendant de $\alpha\ n_a$ et de la constante de vitesse de l'étape électrochimique la plus lente.

La forme de la courbe dépend donc des caractéristiques de transfert électrochimique contrairement à ce qu'on obtient lorsque le transfert est reversible; de plus :

. le courant de pic demeure proportionnel à $(D_{ox}\ v)^{1/2}$; par contre, il est proportionnel à $n\ (\alpha\ n_a)^{1/2}$ au lieu de $n^{3/2}$;

. de plus, la tension de pic devient fonction de la vitesse; elle en dépend d'autant plus que le processus est plus irréversible.

2,14 - *Détermination des conditions d'application de la méthode voltammétrique*

2, 140. Les trois principales difficultés proviennent de l'intervention de :

- la diffusion cylindrique
- la chute ohmique
- la charge de la double couche.

2, 141. Influence de la diffusion cylindrique

Il a été établi (35) qu'une électrode cylindrique répond aux conditions de diffusion linéaire si

$$\frac{D_{ox}\, t}{d} < 7{,}5\ 10^{-4}$$

d étant le diamètre de l'électrode.

Si on suppose $d = 5.10^{-2}$ cm et $D_{ox} = 10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$, on obtient $t = 0{,}19$ s, ce qui correspond à une surtension de 0,038 V pour $v = 0{,}2$ $V.s^{-1}$ et de 19 V pour $v = 100$ $V.s^{-1}$. Il convient donc de choisir une vitesse assez grande pour que cette interférence ne commence à se faire sentir qu'après le pic.

2, 142. Influence de la chute ohmique

Elle se manifeste surtout au voisinage du pic; elle est d'autant plus importante que la valeur de I_p, donc celle de la vitesse, est plus grande. La surtension de pic mesurée est supérieure à la surtension vraie et la vitesse de balayage réellement imposée à l'électrode est inférieure à celle qu'on aurait sans chute ohmique dans la partie ascendante de la courbe I(e), et supérieure dans la partie descendante de la courbe : le courant de pic observé est donc inférieur au courant de pic vrai.

Le tableau II-1 (37) montre que l'on peut considérer comme satisfaisantes les mesures de I_p lorsque la chute ohmique est inférieure à 10 mV.

Tableau II-1

RI_p (mesuré) V.	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
I_p (mesuré)/I_p réel	0,98	0,95	0,91	0,82	0,71

2, 143. Influence de la charge de la double couche

Pour évaluer l'importance de l'interférence de la charge de double couche, on peut calculer le rapport du courant capacitif sur le courant de pic $\frac{I_c}{I_p}$ dans le cas des processus reversibles en comparant les relations |2-02| et |2-04| à |2-07|.

Dans le domaine des surtensions cathodiques, la capacité différentielle C_d de double couche du platine varie peu autour de 50 $\mu F.cm^{-2}$; elle croît rapidement du côté anodique à cause de l'adsorption spécifique des espèces électroactives (38-43). Si on suppose :

$$C_d = 50\ \mu F.cm^{-2}\ ;$$

$$D_{ox} = 10^{-5}\ cm^2.s^{-1}\ ;$$

on obtient avec $I_c = A\ C_d\ v$ |2 - 07|

$$\frac{I_c}{I_p} = 9{,}1\ 10^{-8}\ \frac{v^{1/2}}{C^\circ\ n^{3/2}}$$ si l'espèce formée est soluble

$$\frac{I_c}{I_p} = 6{,}7\ 10^{-8}\ \frac{v^{1/2}}{C^\circ\ n^{3/2}}$$ si le dépôt cathodique est insoluble.

L'importance du courant capacitif croît en fonction de la vitesse de balayage et de la dilution. Dans le cas de l'obtention d'un dépôt insoluble, si $C^\circ = 10^{-3}$ mole.l^{-1} et n = 2 :

$$\frac{I_c}{I_p} = 1{,}1\ 10^{-2} \quad \text{pour } v = 0{,}2\ V.s^{-1}$$

$$\frac{I_c}{I_p} = 1{,}1\ 10^{-1} \quad \text{pour } v = 20\ V.s^{-1}$$

L'interférence de la chute ohmique compense en partie celle de la charge de la double couche.

2, 144. Limites d'utilisation de la voltammétrie

L'intervention de la diffusion cylindrique nous oblige à imposer une vitesse au-moins égale à 0,2 $V.s^{-1}$, tandis que celles de la chute ohmique et de la charge de la double couche limitent sa valeur maximale à 20 $V.s^{-1}$. Dans ces conditions, on peut estimer que la précision sur la lecture de l'intensité du courant est meilleure que 10 %.

2, 2. - MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

2, 21 - Electrodes

Nous avons utilisé des électrodes de platine, d'or et de carbone vitreux.

Les électrodes de platine (fig. 8 a) sont le plus souvent constituées d'un fil de diamètre 0,5 mm et de longueur 1 cm. L'extrémité inférieure est soudée à une boule de pyrex, tandis que l'extrémité supérieure, reliée au circuit extérieur, est soudée à un tube de pyrex.

Nous avons contrôlé la surface active du fil, voisine de 0,15 cm^2, en comparant le courant nécessaire pour obtenir un temps de transition chronopotentiométrique (§ 3, 12) donné, avec celui qu'il faut imposer à une électrode plane de plus grandes dimensions et polie.

Nous avons vérifié que la diffusion cylindrique (§ 2, 141) n'intervient pas de manière sensible pour des vitesses de balayage supérieures à 0,2 $V.s^{-1}$, en opérant par comparaison avec les résultats obtenus sur disque de platine (Ø = 4,5 mm) de surface très voisine, soudé à du pyrex, (fig. 8 b) puis poli avec de la pâte diamantée de qualité 1 micron.

Les électrodes d'or (fig. 8 c) sont constituées d'une plaque rectangulaire de faible épaisseur (0,2 mm) travaillant sur ses deux faces (surface totale 0,44 cm^2) reliée au circuit extérieur par un fil d'or de diamètre 0,2 mm. La partie rectangulaire de l'électrode est totalement immergée dans l'électrolyte et nous avons négligé la surface du fil qui en constitue la tige.

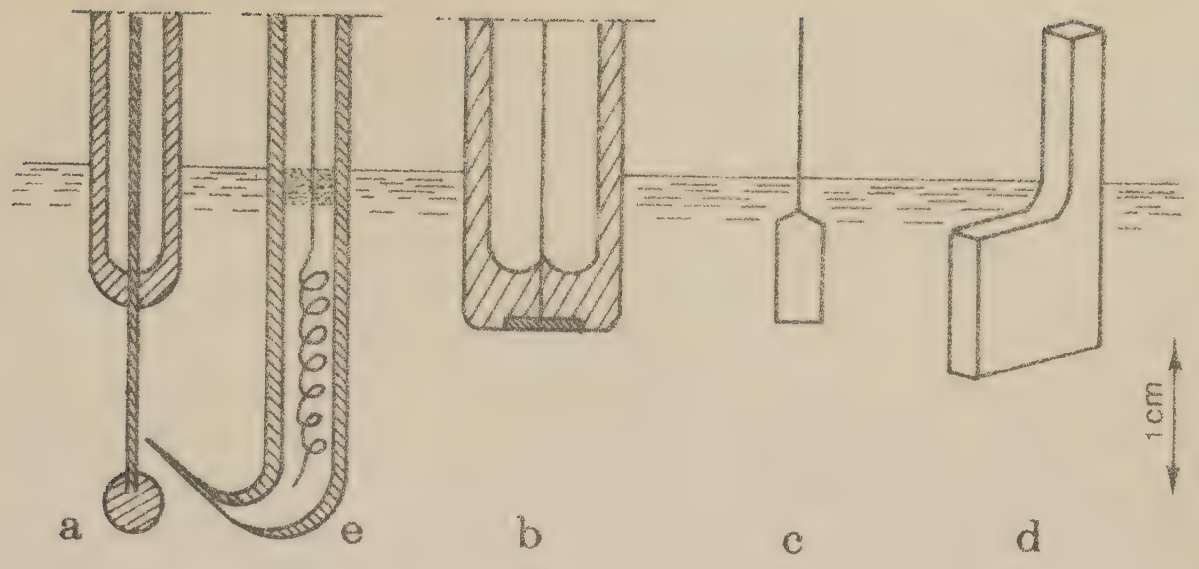


Figure 8

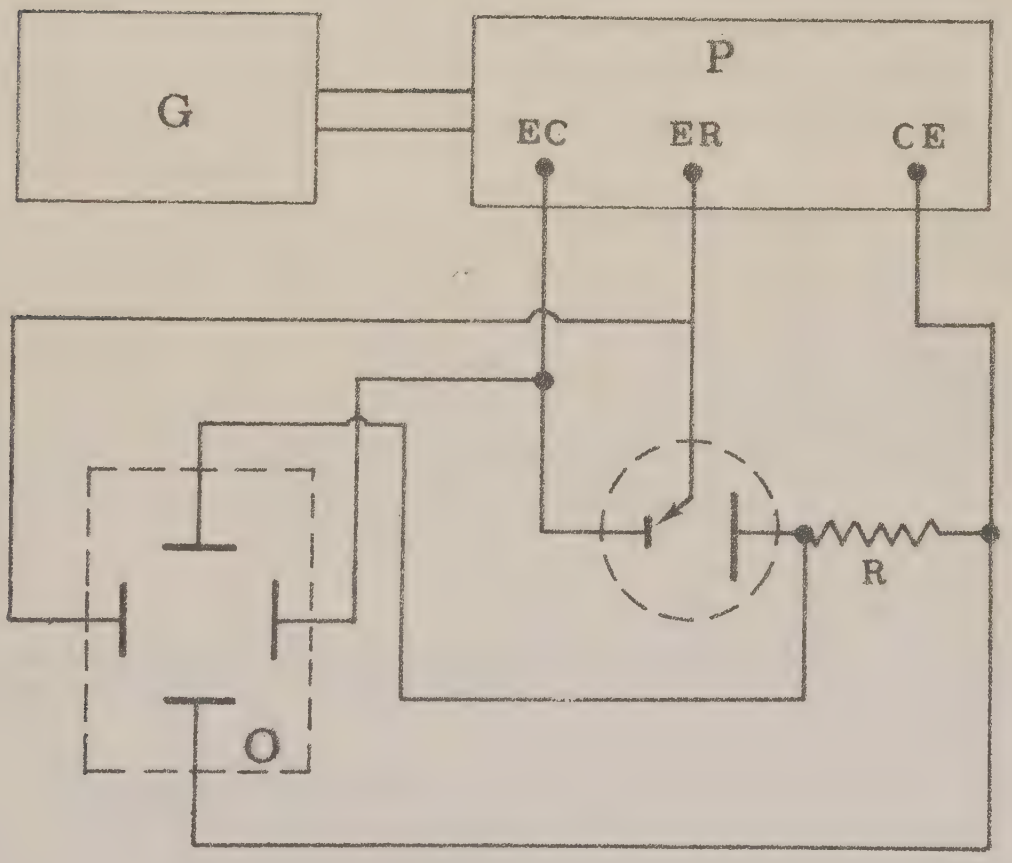


Figure 9

Les électrodes de carbone vitreux (fig. 8 d) sont constituées d'une plaque rectangulaire de surface 2,5 cm^2 se prolongeant parune tige dont nous avons négligé la surface.

La contre électrode est dans tous les cas une plaque de platine de plus grandes dimensions (5 cm^2).

Les électrodes de référence (fig. 8 a) sont constituées d'un fil de platine (A : 3 cm^2) plongeant dans une solution contenant 3,5. 10^{-2} mole.l^{-1} de K_2PtCl_6 (§ 1, 221) placée dans un tube de pyrex dont l'extrémité inférieure est étirée en forme de capillaire de Luggin. L'extrémité du capillaire, bouchée avec de l'amiante, est placée le plus près possible de l'électrode de mesure, de façon à minimiser l'effet de chute ohmique.

2,22 - Montage électronique

La tension est régulée (figure 9) entre l'électrode de mesure contrôlée EC et l'électrode de référence ER à l'aide d'un potentiostat (P) TACUSSEL PRT 40-5X. La variation de la tension de consigne est imposée soit par un pilote (G) TACUSSEL SERVOVIT pour les vitesses de balayage inférieures à 2.10^{-2} $V.s^{-1}$, soit par un générateur de signaux (G) TACUSSEL GSATP, pour les vitesses supérieures.

La courbe I(e) est directement enregistrée à l'aide d'un oscilloscope à mémoire (O) TEKTRONIX 564 B sans base de temps, muni de deux tiroirs amplificateurs différentiels 2 A 63. Le courant est estimé en mesurant la tension aux bornes d'une résistance R en série avec la contre électrode CE; cette tension est enregistrée en déflection verticale, tandis que la tension imposée entre électrodes de mesure et de référence est appliquée aux bornes du tiroir remplaçant la base de temps (déflection horizontale).

2, 3. - ETUDE DU COMPORTEMENT D'UNE ELECTRODE DE PLATINE DANS LES SOLUTIONS D'HEXACHLOROPLATINATE DE POTASSIUM

2,31 - Polarisations cathodiques

Nous avons tout d'abord effectué une exploration qualitative dans le but de détecter les réactions électrochimiques du platine et les différencier de celles du solvant. Pour faciliter l'identification des phénomènes,

nous avons employé des vitesses faibles qui permettent d'obtenir des tensions proches des valeurs d'équilibre.

Nous avons poursuivi l'étude quantitative des phénomènes concernant le platine en imposant des balayages à grande vitesse.

2, 311. Exploration dans le domaine d'électroactivité du solvant

La figure 10 représente le courant cathodique enregistré sur électrode de platine dans une solution contenant $8,22\ 10^{-3}$ mole.l^{-1} de K_2PtCl_6, pour les vitesses de balayage suivantes :

courbe (1) $v = 1,66\ 10^{-3}\ V.s^{-1}$

courbe (2) $v = 8,33\ 10^{-3}\ V.s^{-1}$

courbe (3) $v = 1,66\ 10^{-2}\ V.s^{-1}$

2, 3111. $0\ V > \eta > -1,0\ V.$

On voit apparaître, (courbes (1), (2), (3)), dès l'origine des surtensions, un premier pic suivi d'un palier de diffusion. Au retour, on retrouve un palier de diffusion; puis, l'intensité varie rapidement et on observe un courant anodique dont la valeur est très supérieure à celle de l'intensité du courant de pic cathodique.

On constate que la hauteur du pic cathodique augmente quand la vitesse de balayage croît, ce qui montre que la diffusion limite la cinétique de la réaction.

Enfin, la hauteur du pic et l'intensité du courant stationnaire de diffusion sont proportionnels à la concentration en ions du platine : la réaction électrochimique concerne donc le platine. L'ampleur des courants anodiques obtenus fait penser à la dissolution électrochimique de l'électrode.

2, 3112. $-1,0\ V > \eta > -1,5\ V.$

Il apparaît une deuxième vague de moindre amplitude pour des surtensions voisines de - 1,2 V. Nous l'attribuons à la présence de l'eau, car elle diminue un peu quand on ajoute du soluté (§ 1, 1311) et elle prend au contraire de l'importance quand on ajoute du chlorure de lithium humidifié à la solution (§ 1, 131 - fig. 1); cette vague n'est notablement amplifiée que lorsque la vitesse de balayage est supérieure à $0,1\ V.s^{-1}$. Ceci signifie:

- soit qu'un équilibre chimique précède la réduction électrochimique,
- soit qu'un faible dégagement gazeux renouvelle la couche de diffusion au voisinage de l'électrode.

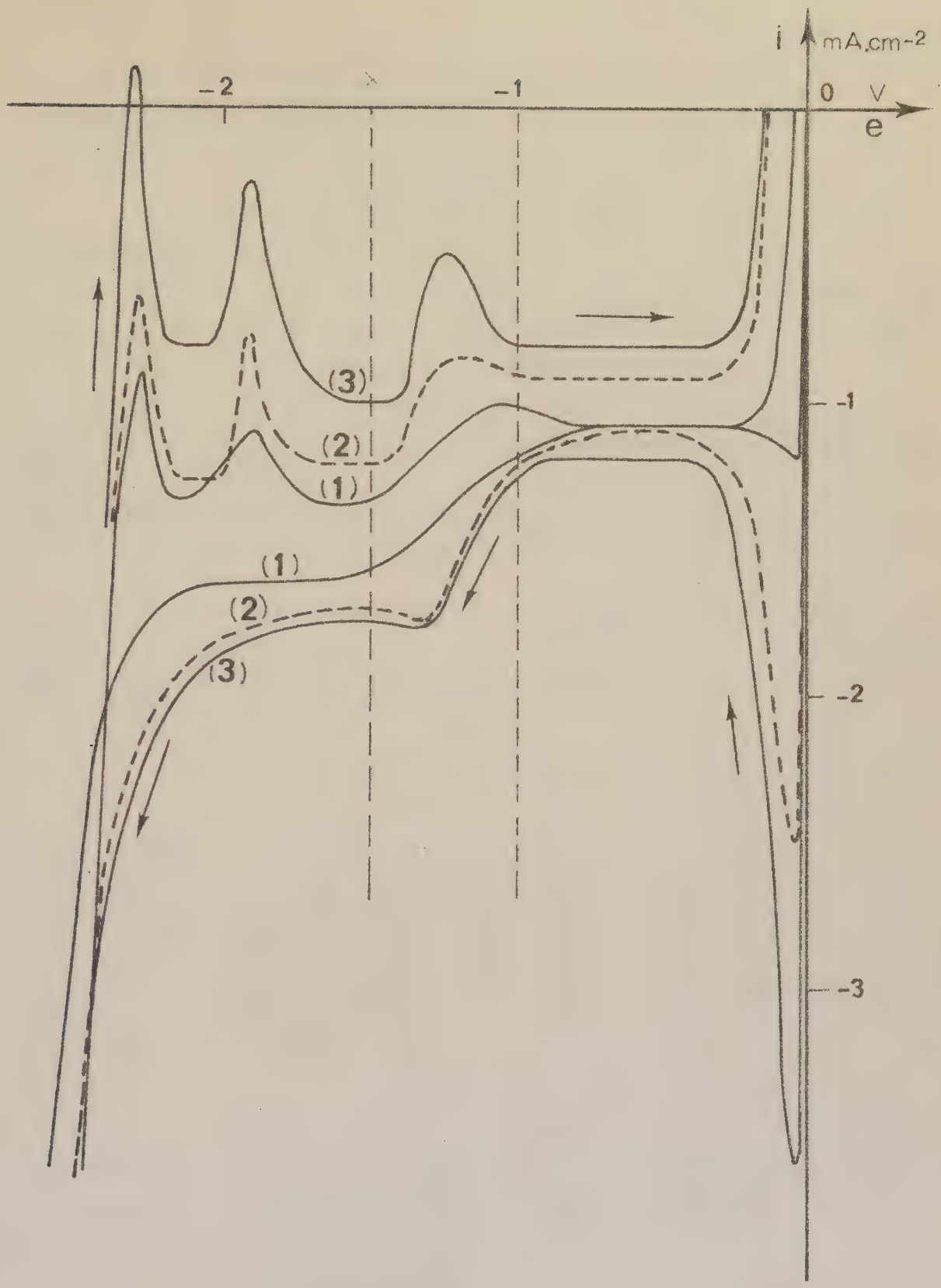


Figure 10

Le produit de réduction correspondant diffuse dans la solution, car sa réoxydation en retour ne se manifeste de manière sensible que pour des vitesses supérieures à 1,66. 10^{-3} V.s^{-1}.

2, 3113. - 1,5 V > η > - 2,7 V.

Au-delà de - 2,2 V, le courant devient rapidement beaucoup plus élevé à cause de la réduction cathodique des ions alcalino-terreux et alcalins du solvant. Il se produit alors des alliages (38) et des dépôts peu solubles qui modifient la nature de l'électrode. C'est pourquoi nous observons, pour des quantités de courant cathodique suffisantes :

- une dépolarisation de la réduction, qui se traduit par une intensité du courant plus élevée au retour qu'à l'aller pour des surtensions inférieures à - 2,4 V.
- des pics de réoxydation anodique sans contrepartie cathodique voisine à - 1,9 V et - 2,3 V.

Les principales observations faites pour des surtensions inférieures à - 1,0 V ne sont modifiées ni par la variation de la concentration du soluté, ni par l'augmentation de la vitesse de balayage.

2, 312. Réduction cathodique des ions du platine

Comme nous l'avons vu (§ 2, 3111), le seul phénomène électrochimique de réduction dépendant de la concentration du soluté est celui qui se produit dès l'origine des surtensions. C'est sur la caractéristique I(e) correspondante que nous nous sommes donc efforcés de vérifier les lois théoriques de la voltammétrie dans le cas de diffusion linéaire semi-infinie (§ 2,11)

Nous n'avons pas imposé de surtension inférieure à - 1,5 V à l'électrode pour éviter le risque d'en modifier la nature (§ 2, 3113).

2, 3121. Etude de la réaction d'électrode

La figure 12 représente la courbe I(e) obtenue avec une électrode de platine soumise à un balayage de tensions cathodiques à la vitesse de 2 V.s^{-1} dans une solution contenant 5,7 10^{-3} mole.l^{-1} de K_2PtCl_6. L'origine de la courbe est repérée par le point O.

Nous remarquons d'abord que la phase initiale de la courbe est caractéristique du dépôt reversible d'un produit insoluble, comme le montre la comparaison de cette réponse expérimentale (fig. 7, courbe 3) avec les traces théoriques relatives, soit à une espèce soluble (§ 2,11 et courbe 1), soit à

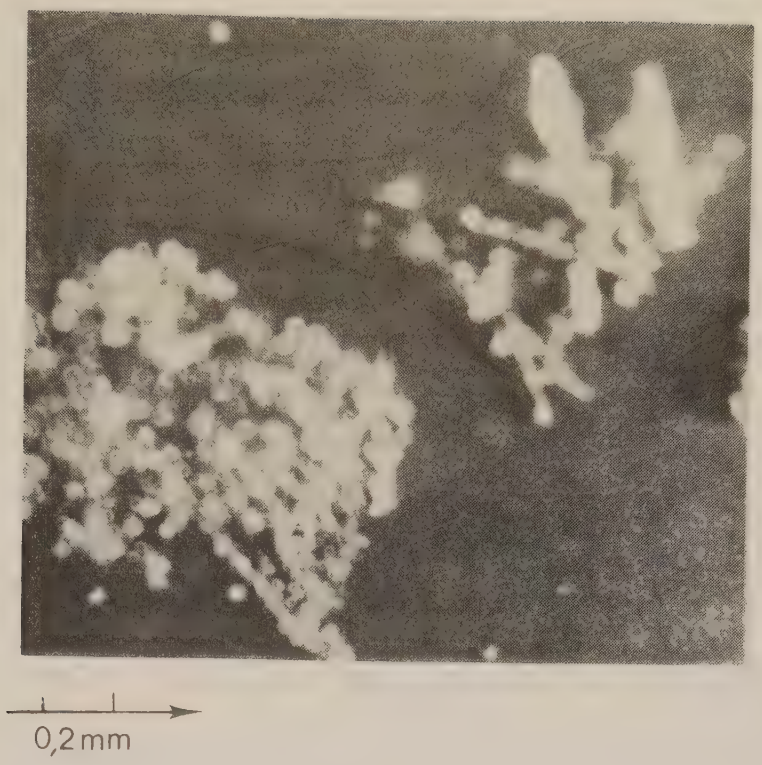


Figure 11

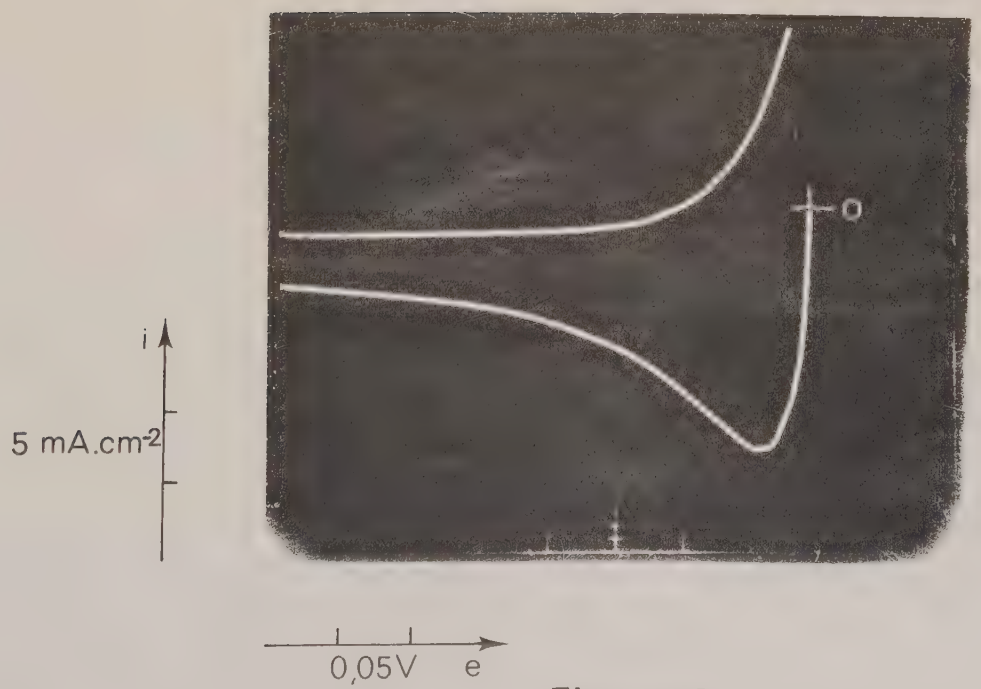


Figure 12

un dépôt insoluble (§ 2,12 et courbe 2) mettant en oeuvre l'échange de deux électrons.

L'écart entre les tensions de pic et de demi-pic est 26 mV au lieu de 24 mV théoriquement (§ |2-06|). On obtient le pic à une surtension de - 32 mV, voisine de la valeur théorique - 26,7 mV (§ |2-05|). L'écart entre les valeurs expérimentale et théorique demeure inférieur à 12 mV à la vitesse de 20 $V.s^{-1}$. Nous attribuons la majeure partie de ces écarts à la chute ohmique, étant donné qu'ils diminuent proportionnellement à l'intensité du courant au-delà de la tension de pic. La réaction d'électrode est donc très rapide. En effet, les écarts de tensions que nous enregistrons sont au-moins dix fois plus importants que ceux obtenus dans les mêmes conditions en solutions aqueuses.

La réduction électrochimique des ions platine (II) est donc une réaction reversible et rapide qui conduit au dépôt de platine métallique.

2, 3122. Détermination du coefficient de diffusion.

La hauteur de pic à vitesse constante est proportionnelle à la concentration. La figure 13 reproduit les variations de la densité du courant de pic i_p en fonction de la racine carrée de la vitesse, pour différentes concentrations. Nous obtenons toujours des relations linéaires conformément à l'équation |2-04| jusqu'à des vitesses aussi élevées que 100 $V.s^{-1}$, ce qui confirme que la cinétique est encore limitée par la diffusion seule pour des vitesses très supérieures à 20 $V.s^{-1}$.

La pente des droites obtenues permet de calculer le coefficient de diffusion D_{ox} des ions Pt (II). Nous trouvons :

$$D_{ox} = 1,01 \pm 0,22\ 10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$$

Nous contrôlerons cette valeur au moyen de la chronopotentiométrie (§ 3, 33).

2,32 - *Polarisations anodiques*

2, 320. Etant donné que les courants anodiques obtenus sont très grands, les mesures ont été faites à des vitesses au-moins égales à 0,2 $V.s^{-1}$, afin que les quantités de courant mises en jeu soient faibles.

La figure 14 présente les courbes I(e) enregistrées sur électrode de platine soumise à un balayage de 0,2 $V.s^{-1}$ (courbe 1), et de 2 $V.s^{-1}$

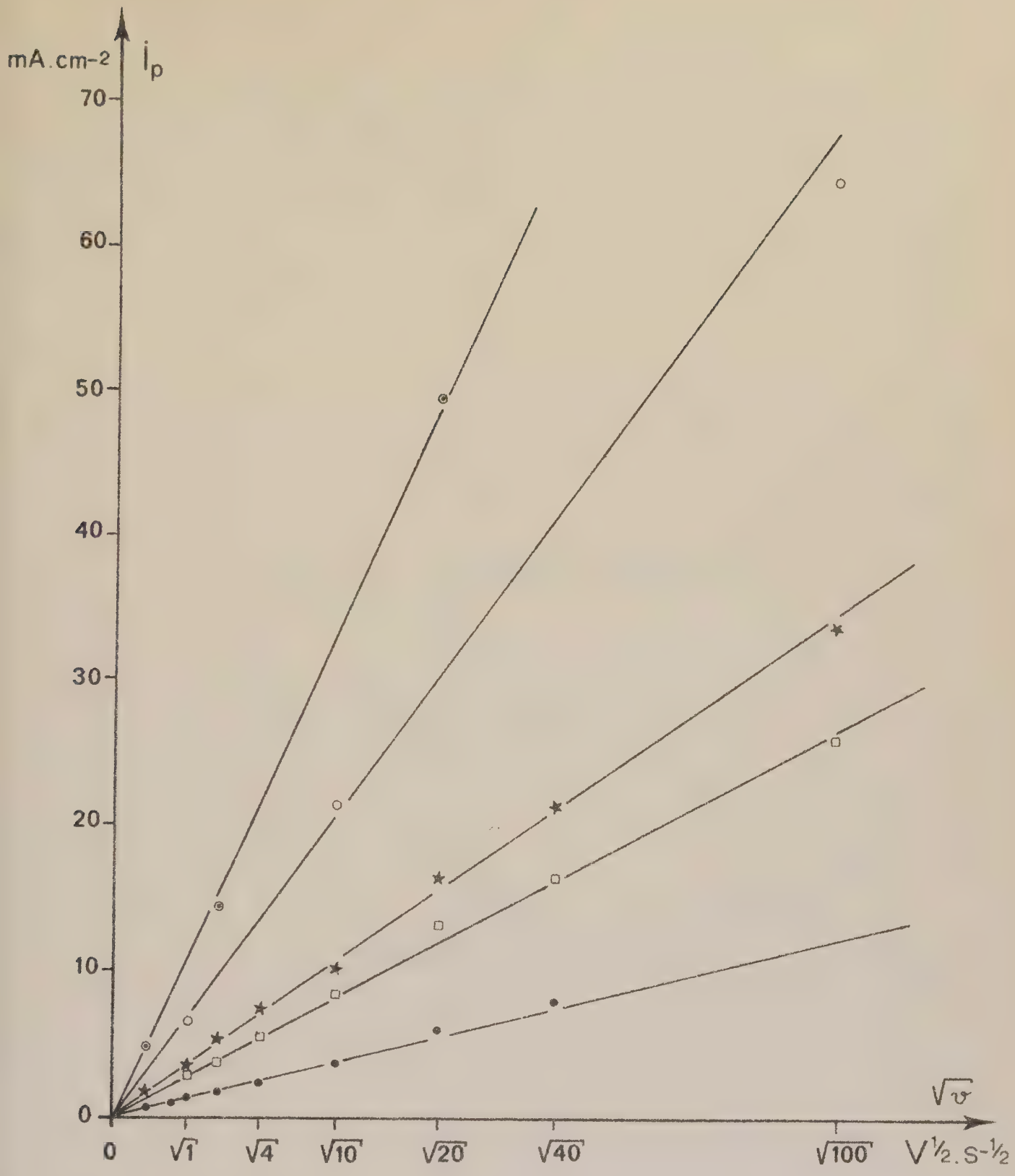

mA.cm-2
i_p
70
60
50
40
30
20
10
0
0
$\sqrt{1}$
$\sqrt{4}$
$\sqrt{10}$
$\sqrt{20}$
$\sqrt{40}$
$\sqrt{100}$
$\sqrt{v}$
$V^{1/2}.S^{-1/2}$

Figure 13

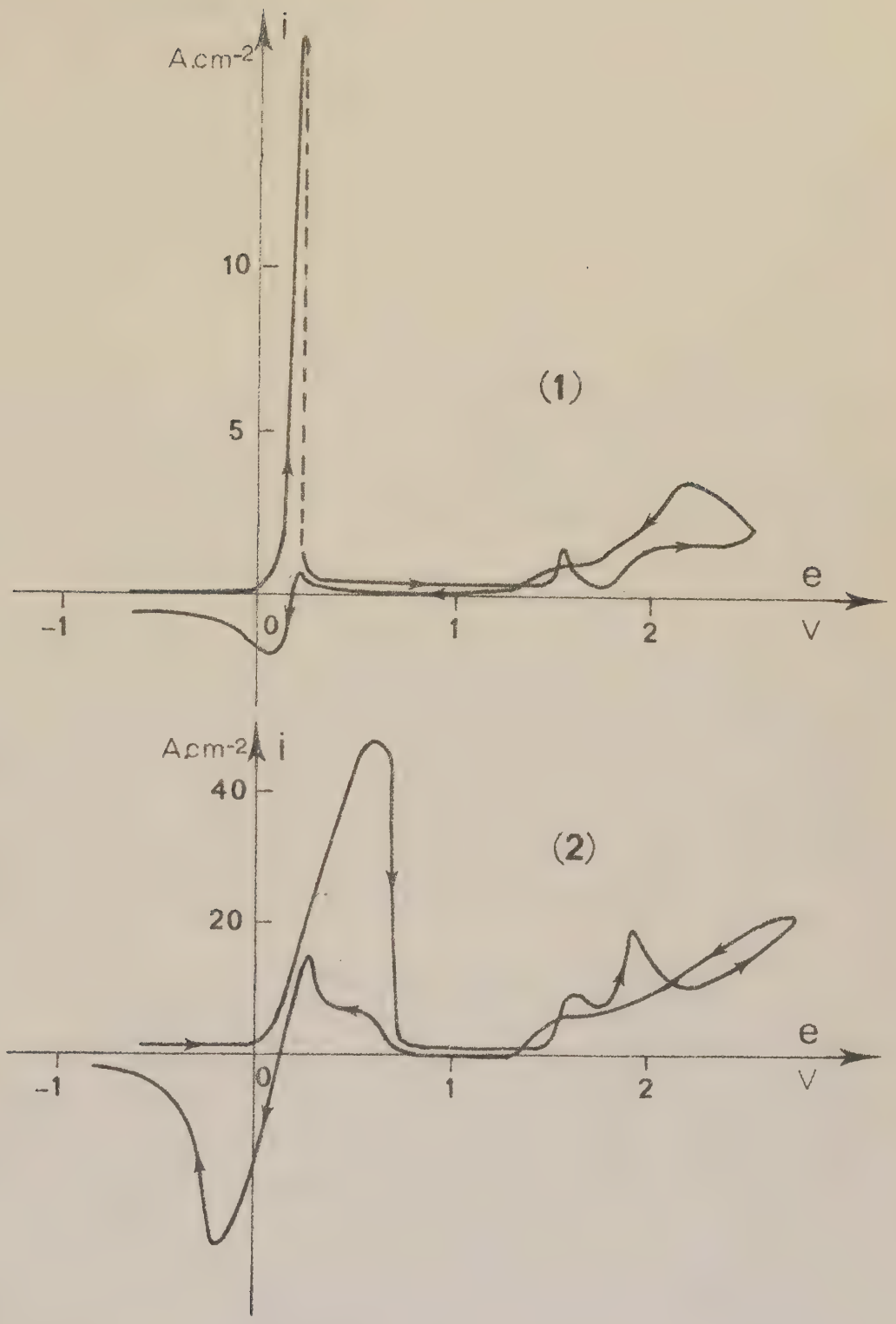


Figure 14

(courbe 2) dans une solution contenant 3,2. 10^{-3} mole.l^{-1} de K_2PtCl_6.

2, 321. Passivation anodique

Dès qu'on impose une surtension positive, le courant croît très rapidement (pic A) et atteint des intensités très supérieures à celles observées lors de la réduction cathodique (§ 2, 3121, fig. 12); il y a donc attaque anodique du platine.

Au pic A, succède une chute instantanée de l'intensité du courant, caractéristique d'une passivation d'électrode. Pendant le trajet retour, nous observons une réactivation de l'électrode (pic A_1) à une tension moins positive que celle du pic A, puis la réduction cathodique (pic A') des ions platine, provenant de la dissolution du platine et de la couche passive, qui se trouvent au voisinage de l'électrode, en quantité d'autant plus grande que le balayage est plus rapide.

Le phénomène de passivation anodique du platine dans l'eutectique fondu et déshydraté a déjà été observé par plusieurs auteurs (4, 27, 29 à 31, 44) en imposant des vitesses de balayage beaucoup plus faibles. La passivation a été attribuée à la formation de chlorures de platine insolubles; nous observons d'ailleurs une couche rouge bien cristallisée à la surface de l'électrode. Toutefois, la passivation ne peut s'expliquer uniquement par la sursaturation en ions du platine à la surface de l'électrode, étant donné qu'elle se réactive dans le domaine des polarisations anodiques (pic A_1).

2, 322. Phénomènes anodiques ultérieurs

L'électrode demeure passive jusqu'à la surtension de + 1,5 V à laquelle nous observons un nouveau pic anodique très aigü (pic B, fig.14). Nous l'attribuons à la dissolution, suivie de passivation, d'une impureté du platine en raison de l'exiguïté du pic et du fait que nous ne le retrouvons pas lorsque nous changeons le matériau de l'électrode (§ 2, 42).

Nous observons ensuite une nouvelle vague (pic C) à + 1,8 V; elle a l'aspect que l'on observe habituellement lorsque la cinétique du processus électrochimique est limitée par la diffusion des espèces électroactives; son identification nécessite une étude plus poussée par chronopotentiométrie (§ 3, 4).

Au-délà de + 2,3 V, nous observons une nouvelle augmentation du courant anodique (branche D) due à l'oxydation des ions chlorure en chlore.

Le dégagement de chlore détruit partiellement la couche passive, car nous obtenons en retour des courants plus importants qu'à l'aller dans le domaine des surtensions supérieures à + 1,5 V.

Pour les surtensions supérieures à + 1,5 V, la courbe I(e) est perturbée parce qu'il y a compétition entre la repassivation de l'électrode et le dégagement du chlore dont la surtension est plus faible sur le métal nu.

2, 4. - ETUDE COMPARATIVE AVEC ELECTRODES D'OR ET DE CARBONE VITREUX

Afin d'étudier les réactions d'oxydo-réduction intéressant les ions du platine en solution, nous avons substitué au platine des électrodes susceptibles d'être inertes (or et carbone vitreux).

2,41 - Electrode d'or

Des essais effectués sur électrode d'or montrent que ce métal est impropre à l'étude électrochimique du soluté : en effet, on constate un dépôt spontané de platine sur la surface à l'abandon, la formation cathodique de platine pur et d'une solution solide de platine dans l'or, tandis que dans tout le domaine des surtensions anodiques, on observe des courants importants de dissolution de l'or et d'oxydation des ions chlorure (fig. 15, courbe 1).

2,42 - Electrode de carbone vitreux

2, 421. Exploration dans le domaine d'électroactivité du solvant

A l'abandon, la tension prise par une électrode de carbone vitreux est de - 0,035 V par rapport au platine en équilibre avec la même solution ($C° = 1,8.\ 10^{-3}$ ions-gr.l^{-1}). Le carbone vitreux se recouvre de platine. En effet, lorsqu'on impose un balayage anodique à l'électrode au bout de quelques minutes d'abandon, on enregistre un pic de dissolution du platine. Ce pic diminue progressivement si l'on impose avant le balayage, pendant une durée donnée, une tension constante de moins en moins négative par rapport au platine. Il disparaît lorsque cette tension imposée est nulle ou positive.

La figure 15 permet de comparer les courbes enregistrées lors de balayages lents ($v = 8,33\ 10^{-3}$ V.s^{-1}) sur carbone vitreux (courbe 2) avec

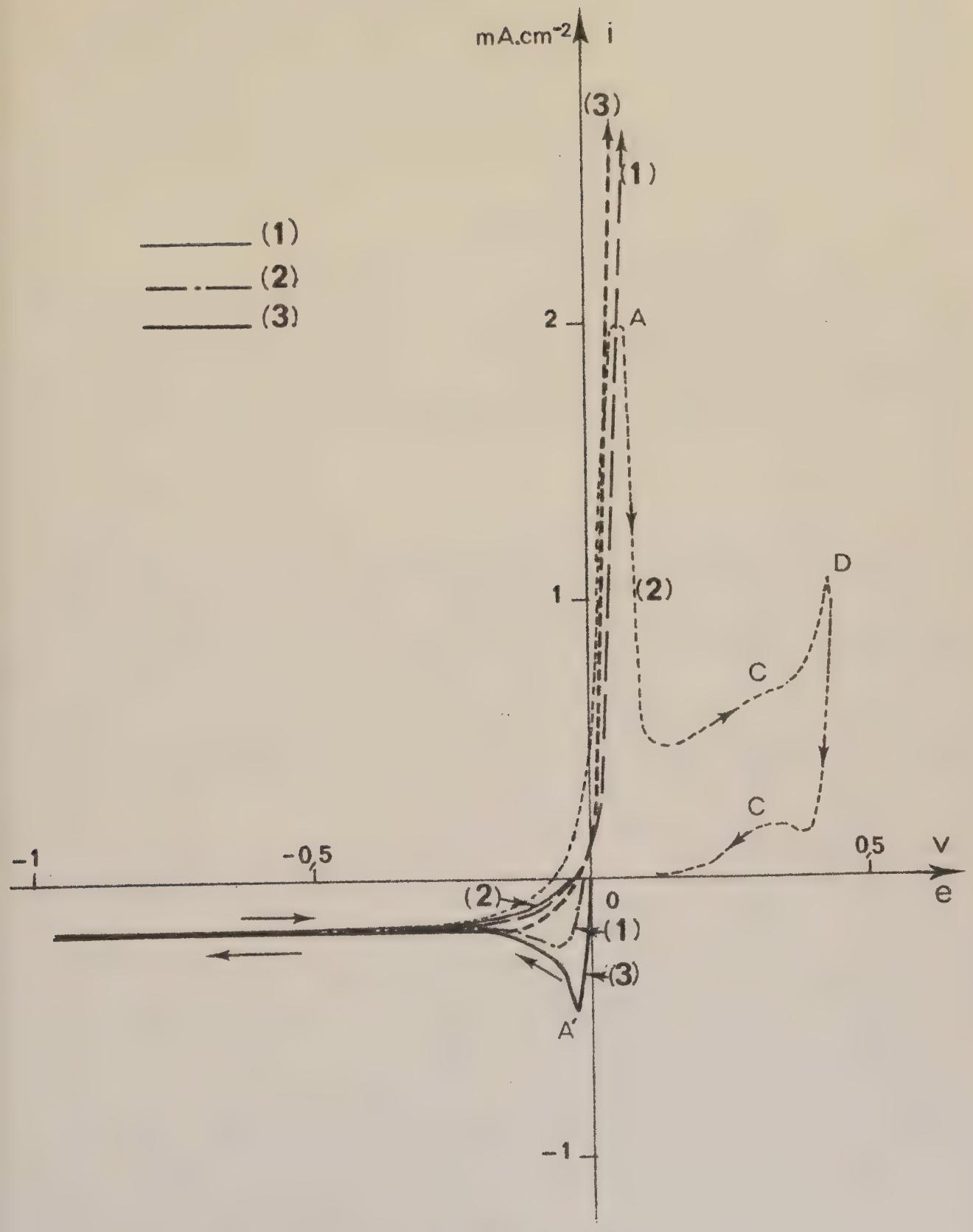


Figure 15

celles que l'on obtient sur platine (courbe 3) et sur or (courbe 1) dans les mêmes conditions. Nous constatons que lorsque nous polarisons l'électrode anodiquement, le courant reste faible jusqu'à l'oxydation des ions chlorure (branche D) qui débute pour une surtension de + 0,4 V. Dans le domaine des polarisations anodiques, on retrouve les pics de dissolution du platine (A) et d'oxydation des ions chlorure; nous obtenons en outre une vague nouvelle débutant à une surtension de + 0,250 V (vague C).

2, 422. Identification de la vague C

Dans le but d'identifier l'origine de cette vague C, nous avons effectué une série de manipulations en imposant des vitesses de balayage plus grandes. Les courbes I(e) enregistrées sont représentées sur la figure 16 dont l'origine des tensions est la tension Pt(II) N/Pt. Les conditions opératoires correspondantes sont mentionnées dans le tableau II-2.

Tableau II-2

Courbes	C^* moles. l^{-1}	Domaine de balayage V/ Pt(II) N / Pt	v V. s^{-1}
(1)	0	- 0,75 → + 0,5 + 0,5 → - 2,4 - 2,4 → - 0,75	0,2
(1')	0	- 0,75 → + 0,7 + 0,7 → - 2,4 - 2,4 → - 0,75	0,2
(2)	$3,8. 10^{-4}$	+ 0,1 → + 0,4 + 0,4 → - 2,4 - 2,4 → + 0,1	0,2
(3)	$3,8. 10^{-4}$	- 0,8 → + 0,4 + 0,4 → - 2,4 - 2,4 → - 0,8	0,2
(4)	$5,7. 10^{-3}$	+ 0,1 → + 0,4 + 0,4 → - 2,4 - 2,4 → + 0,1	0,2
(5)	$5,7. 10^{-3}$	- 2,4 ⇄ + 0,4 balayage répétitif	2

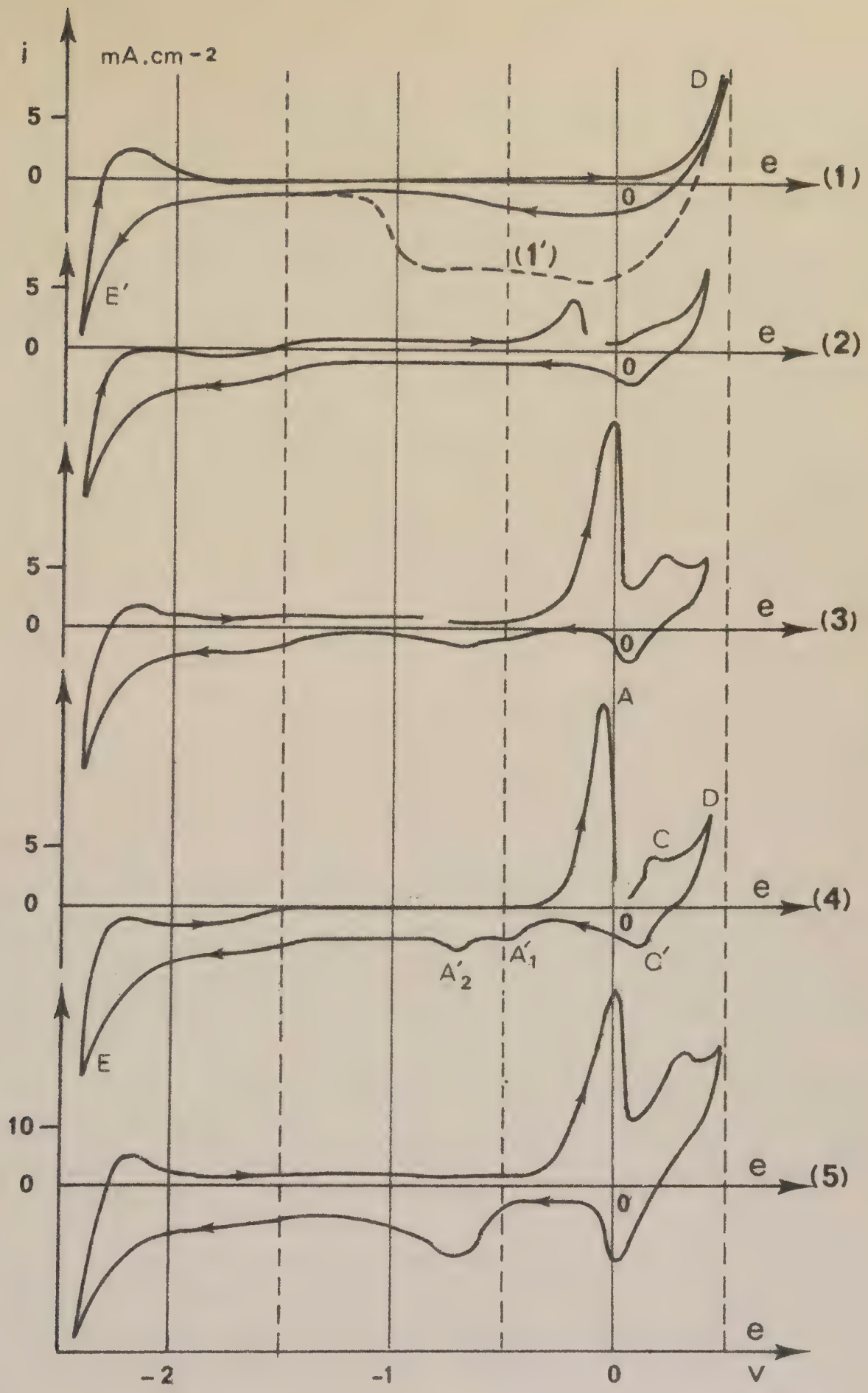


Figure 16

Sur les courbes (1) et (1'), on observe l'oxydation des ions chlorure à partir de + 0,3 V (D) et la réduction des ions magnésium (E') à partir de - 2,2 V. On voit que la réduction du chlore sur carbone vitreux n'est pas reversible et perturbe le courant dans un large domaine de tensions cathodiques (courbe 1'); c'est pourquoi les expériences suivantes ont été effectuées en ne dépassant pas la tension de + 0,4 V, de telle sorte qu'on ne forme que très peu de chlore.

Sur les courbes 2, 3, 4 et 5, nous observons les phénomènes électrochimiques suivants :

- oxydation des chlorures (branche D)
- réduction des ions Pt(II) en platine; elle est irréversible et s'effectue sur deux sortes de sites auxquels correspondent deux pics A'_1 et A'_2. Des expériences complémentaires montrent que lorsque la vitesse de balayage augmente, A'_2 augmente au détriment de A'_1. Lorsqu'on effectue un balayage après un long séjour à l'abandon (§ 2, 421), seul A'_1 apparaît.

Dans le domaine de tensions correspondant à la vague C lors des balayages lents (figure 15), nous observons un pic anodique C auquel correspond un pic de réduction C' (fig. 16 - courbes 2, 3, 4, 5). Ces pics ne proviennent pas d'une impureté du solvant, étant donné qu'ils ne sont pas visibles dans l'eutectique pur (courbe 1) et que leur amplitude dépend de la concentration du soluté, comme le montre la comparaison entre les courbes (2) et (4). On ne peut non plus les attribuer à une impureté du soluté : en effet, nous voyons en comparant les courbes (2) et (3) que la présence d'un important pic de dissolution anodique du platine amplifie les pics C et C', car elle augmente artificiellement la concentration des ions Pt(II) au voisinage de l'électrode.

Lorsqu'on augmente la vitesse de balayage de sorte que les ions Pt(II) formés pendant le pic de dissolution n'aient pas le temps de s'éloigner de l'électrode, l'amplitude des pics C et C' devient comparable à celle des pics A et A'_2 (courbe 5).

Nous pouvons donc affirmer que la présence et l'amplitude du pic C sont uniquement fonction de la concentration des ions Pt(II) à la surface de l'électrode. Il représente le passage des ions Pt(II) à un degré d'oxydation supérieur.

La présence de points d'inflexion précédant les pics C et C' permet de penser qu'ils correspondent à un processus électrochimique ne mettant en jeu que des espèces solubles (§ 2, 11). La différence entre les tensions de pic correspondant à C et C' mesurée pour les vitesses les plus faibles (courbe 4) est environ 0,08 V. Cette valeur est compatible avec la valeur théorique 0,0686 V.(§2, 11.|2 -03|), correspondant à l'échange reversible de deux électrons entre deux espèces solubles.

En conséquence, le processus électrochimique responsable des pics C est le suivant :

$$PtCl_6^{=} + 2\ e^- \rightleftarrows PtCl_4^{=} + 2\ Cl^- \qquad |4|$$

2, 423. Remarque sur l'équilibre de dismutation des ions $PtCl_4^{=}$

Nous pouvons déterminer la tension de demi-vague polarographique $e_{1/2}$ correspondant à la réaction électrochimique |4| en calculant la tension d'équidistance des pics C et C' (§ 2, 11). Si on suppose égaux les coefficients de diffusion des ions $PtCl_4^{=}$ et $PtCl_6^{=}$, on peut confondre $e_{1/2}$ avec e_4^o, tension standard de la réaction d'électrode |4|. Nous obtenons :

$$e_4^o = + 0,150 \pm 0,025\ V$$

par rapport à la tension normale e_2^o du système Pt(II) /Pt.

La tension prise à l'abandon par les électrodes de platine en équilibre avec les solutions que nous avons étudiées ($C^o \leq 10^{-2}$ ion-gr.l^{-1}) ne dépasse pas - 0,140 V/ Pt(II) N / Pt; on en déduit que la valeur limite du rapport des activités

$$\frac{a_{PtCl_6^{=}}}{a_{PtCl_4^{=}}} < 10^{-4}$$

Ce résultat est compatible avec celui obtenu par potentiométrie (§ 1, 256). En effet, si on suppose égaux les coefficients d'activité des ions $PtCl_4^{=}$ et $PtCl_6^{=}$, la concentration en ions $PtCl_6^{=}$ dans toutes les solutions étudiées est inférieure à 10^{-6} ion-gr.l^{-1}.

3. ETUDE PAR CHRONOPOTENTIOMETRIE

Pour compléter et confirmer les résultats obtenus à l'aide de la voltammétrie, nous avons mis en oeuvre la méthode chronopotentiométrique déjà utilisée dans notre laboratoire (45). Elle permet en effet de mesurer avec plus grande précision le nombre d'électrons échangés au cours des processus électrochimiques ainsi que les coefficients d'hétérodiffusion des espèces électroactives.

Nous avons donc utilisé la chronopotentiométrie uniquement comme moyen de contrôle des hypothèses formulées et de précision sur les résultats numériques obtenus à l'aide de la voltammétrie.

3, 1. - PRINCIPE DE LA METHODE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE

3,11 - Courbe e = f(t)

Cette méthode consiste à observer l'évolution de la tension en fonction du temps, lorsqu'on applique une densité de courant constante à une électrode plane et fixe (régime de diffusion linéaire semi-infinie).

La courbe e = f(t) enregistrée correspond à l'évolution de la concentration, à la surface de l'électrode, de l'espèce électroactive qui y accède par l'effet de la diffusion seule. La concentration diminue à mesure que le courant passe et, lorsqu'elle devient nulle, la tension varie rapidement jusqu'à atteindre une valeur permettant le déroulement d'un autre processus électrochimique : à ce brusque saut de tension correspond le temps de transition τ.

3,12 - Mesure des coefficients de diffusion

Lorsque les conditions de diffusion linéaire semi-infinie sont remplies, la loi de SAND doit être vérifiée :

$$I\sqrt{\tau} = \frac{10^{-3}\, n\, F\, A\, C^{\circ}\, \pi^{1/2}\, D_{ox}^{1/2}}{2} \qquad |3\text{-}01|$$

Le rapport $\frac{I\sqrt{\tau}}{C^o}$ demeure constant lorsque la cinétique du processus électrochimique global est réglée, soit par la diffusion, soit par le transfert électrochimique, soit par une réaction chimique succédant au transfert; il n'est plus constant lorsqu'une réaction chimique lente précède le transfert.

Lorsque la loi de SAND est vérifiée, on peut calculer le coefficient de diffusion D_{ox} sans faire d'hypothèse sur le processus limitant la cinétique; tel n'est pas le cas lorsqu'on effectue la mesure au moyen de la voltammétrie (§ 2, 11 et 2, 12).

3,13 - Etude de la réaction d'électrode

3, 131. Critères de réversibilité

On peut effectuer des tests de réversibilité à la fois simples et précis, en faisant varier soit le courant seul, soit la concentration seule, soit en inversant le courant après le temps de transition.

- Lorsque la cinétique d'une réaction électrochimique réversible est limitée par la diffusion seule, la tension $e_{\tau/4}$ atteinte au quart du temps de transition ne dépend pas de l'intensité du courant :

$$\frac{d\, e_{\tau/4}}{d\, \ln I} = 0$$

tandis que dans le cas d'un processus irréversible :

$$\frac{d\, e_{\tau/4}}{d\, \ln I} = -\frac{RT}{\alpha n_a F}$$

- Si les espèces mises en jeu au cours du processus réversible sont toutes solubles, cette tension $e_{\tau/4}$ prise par rapport à une électrode de référence ne varie pas avec la concentration; elle reste constante, égale à $e_{1/2}$. Lorsqu'au contraire, on produit un dépôt insoluble, elle varie selon la relation :

$$\frac{d\, e_{\tau/4}}{d\, \ln C^o} = \frac{RT}{nF}$$

Comme la tension à l'abandon évolue de la même façon, la surtension correspondant au quart du temps de transition est indépendante de la concentration. A cet instant, la concentration au niveau de l'électrode est la moitié de celle

au sein de l'électrolyte :

$$e_{\tau/4} = e_i - \frac{RT}{nF} \ln 2 \qquad |3\text{-}02|$$

- Lorsqu'on inverse le courant sur électrode inattaquable à l'instant de la transition τ, on obtient un second temps de transition τ' correspondant au phénomène inverse : celui-ci est égal à τ si le produit du phénomène direct est insoluble et à $\tau/3$ si ce produit est soluble.

3, 132. Critère de la solubilité; Détermination du nombre d'électrons échangés

Lorsque le produit du processus électrochimique réversible est insoluble, la variation de la tension en fonction du temps obéit à la relation suivante :

$$e = e_i + \frac{RT}{nF} \ln \left| \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{\tau}} \right| \qquad |3\text{-}03|$$

tandis que lorsque les espèces oxydée et réduite sont solubles :

$$e = e_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left| \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \right| \qquad |3\text{-}04|$$

La comparaison des graphiques $e = f(\ln|\sqrt{\tau} - \sqrt{t}|)$ et $e = f(\ln|\frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}}|)$ permet de se déterminer sur la solubilité des espèces mises en jeu.

La mesure de la pente de la droite retenue permet d'évaluer de façon précise le nombre d'électrons échangés au cours du processus réversible sans faire d'hypothèse ni sur la surface de l'électrode, ni sur la valeur du coefficient de diffusion D_{ox}.

Lorsque le processus électrochimique n'est pas réversible, le critère de solubilité est toujours le même; par contre, la pente de la droite est égale à $\frac{RT}{\alpha n' a F}$ au lieu de $\frac{RT}{nF}$.

3,14 - Conditions d'application de la méthode chronopotentiométrique

3, 140. Le montage étant intensiostatique, la chute ohmique est constante et ne constitue de ce fait plus qu'un handicap mineur. Par contre, la diffusion cylindrique, la charge de la double couche et la convection naturelle peuvent introduire des erreurs.

3, 141. Influence de la diffusion cylindrique

L'effet de la diffusion cylindrique devient négligeable lorsque les dimensions extérieures de l'électrode sont dix fois plus grandes que l'épaisseur δ de la couche de diffusion (46) et les dimensions des irrégularités de la surface dix fois inférieures.

Dans le cas d'un ion divalent pour lequel $D_{ox} = 10^{-5}$ cm^2.s^{-1}, on a $2{,}5.\ 10^{-3}$ cm $< \delta <$ $1{,}5\ 10^{-2}$ cm pour 0,05 s $< \tau <$ 2,0 s (47). Les dimensions de l'électrode n'étant plus limitées par leur répercussion sur la chute ohmique, on obtient de bons résultats avec des surfaces planes supérieures à 0,5 cm^2 et dont les défauts ne dépassent pas 10 µ (45 à 47).

3, 142. Influence de la charge de double couche

Le courant capacitif devient important pendant que la tension varie rapidement, c'est à dire au début du chronopotentiogramme, puis au voisinage du temps de transition (fig. 17 a).

L'influence de la charge de double couche est donc d'autant plus grande que le temps de transition est plus court : l'expérience montre(45) que la participation du courant capacitif au courant total n'induit pas d'erreur supérieure à 1 % sur la mesure de τ lorsque ce dernier est supérieur à 10^{-2} s.

3, 143. Influence de la convection naturelle

La participation de la convection à l'apport d'espèces électroactives à la surface de l'électrode est d'autant plus importante que la durée de polarisation est plus longue. Elle a pour effet de fausser la courbe e(t) et d'augmenter la valeur du temps de transition. Lorsque τ dépasse quelques secondes, l'erreur sur l'évaluation de τ devient supérieure à 1 % (45).

3, 2. - MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

3,21 - Electrodes

Nous nous sommes servis d'électrodes de platine et de carbone vitreux.

Les électrodes de mesure en platine, de surface carrée (A = 2,21 cm^2) sont polies à la pâte diamantée de qualité 1 micron. Nous avons

vérifié que leur surface ne varie pas après une série de mesures, en constatant que les courbes e(t) obtenues après la dernière mesure sont identiques à celles enregistrées pour la même densité de courant, lors de la première mesure.

L'électrode de mesure en carbone vitreux (A = 2,52 cm^2), la contre électrode et l'électrode de référence sont les mêmes que celles utilisées pour la voltammétrie (§ 2, 21).

3,22 - *Montage électronique*

On a réalisé un montage intensiostatique (45) à l'aide d'un potentiostat (P) TACUSSEL P.R.T. 40-5X régulant la tension aux bornes d'une résistance de valeur connue Rc (fig. 17 b).

Un relais CLARE (R), commandé manuellement (bouton poussoir B_1), permet de faire passer le courant tantôt dans une résistance d'attente R_A, de valeur (1 Ω) voisine de celle du circuit d'électrolyse (position A_1, A_2), tantôt dans la cellule d'électrolyse (C) (position T_1, T_2). Le temps de coupure du relais (< 1µs.)est plus faible que le temps de réponse du potentiostat (20µs.)afin de ne pas déséquilibrer le potentiostat lorsqu'on change de circuit. Un dispositif (I) constitué de deux relais S.E.T. à commande manuelle (bouton poussoir B_2) permet d'inverser le sens du courant dans la cellule d'électrolyse en un temps également inférieur à celui de la réponse du potentiostat.

On enregistre la courbe e(t) de variation de la tension entre électrodes de mesure EC et de référence ER sur oscilloscope à mémoire TEKTRONIX (O) (§ 2, 22) muni d'un tiroir 2 A 63 et d'une base de temps synchronisée par l'excitation du relais (R).

3,23 - *Mesure du temps de transition*

Nous avons déterminé les temps de transition par intersection des tangentes à la courbe e(t) (fig. 17 a), selon la méthode de REINMUTH (48). Celle-ci donne des résultats corrects lorsque le saut de tension dans le domaine de transition est suffisamment grand.

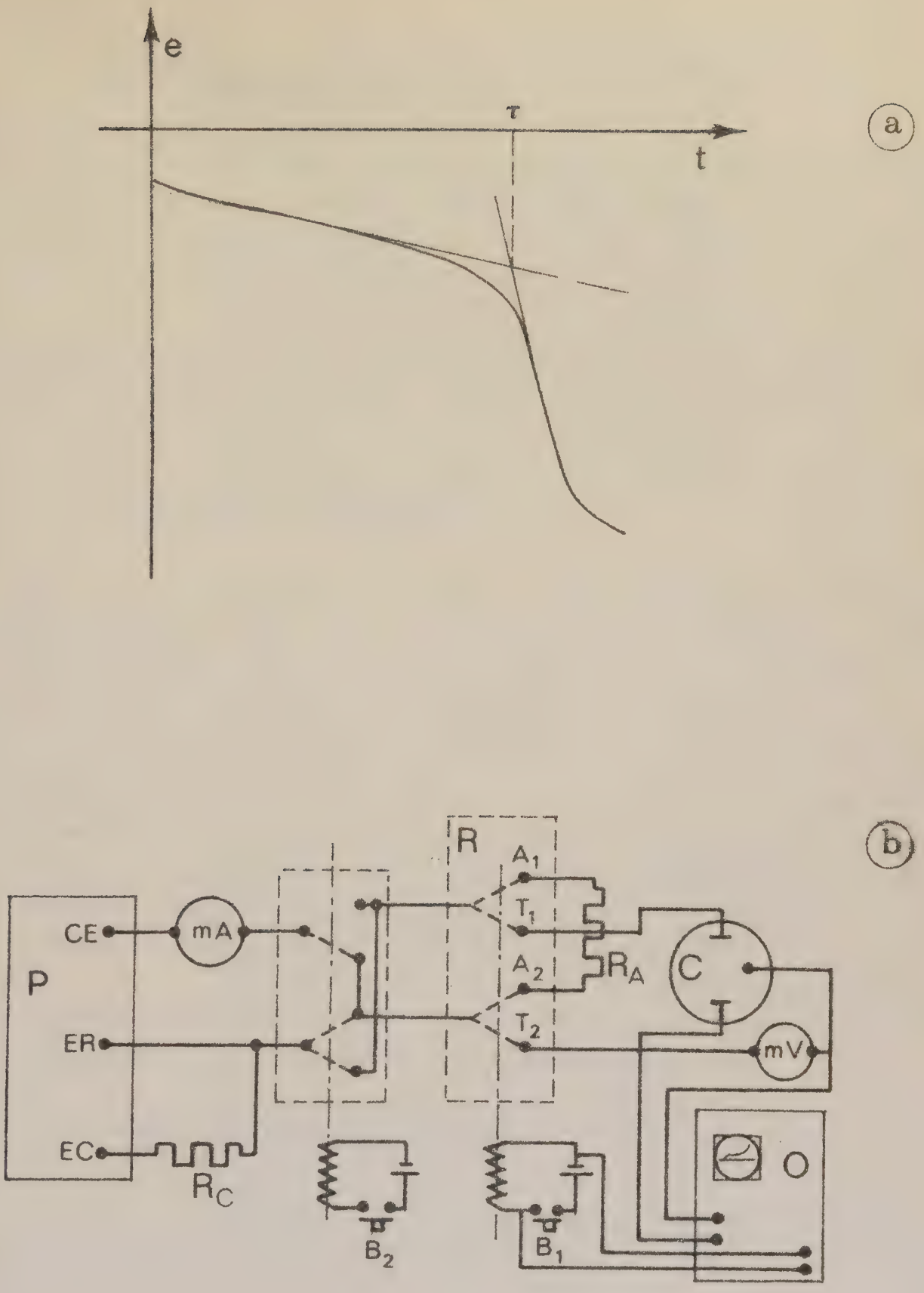


Figure 17

3, 3. - ETUDE DE LA REDUCTION CATHODIQUE DES IONS DU PLATINE SUR ELECTRODE DE PLATINE

La figure 18 montre deux courbes e(t) enregistrées sur électrode de platine à laquelle on a imposé un courant constant égal à 2,5 $mA.cm^{-2}$ dans une solution $C^o = 2,35.\ 10^{-3}$ $mole.l^{-1}$. L'échelle des tensions, pour la courbe (a), est 0,200 V/carreau, et 0,050 V/carreau pour la courbe (b).

Jusqu'à des surtensions cathodiques de - 1,0 V, une seule vague bien définie apparaît, caractérisant la réduction des ions Pt(II); ceci permet d'appliquer la méthode à la détermination des principales caractéristiques de cette réaction.

3,31 - Vérification de la loi de SAND; réversibilité de la réaction d'électrode.

Nous avons vérifié que le produit $I\sqrt{\tau}$ (§|3, 01|) est constant de la manière suivante: nous avons enregistré plusieurs courbes e(t) obtenues en imposant des intensités du courant proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage de l'oscilloscope que l'on a fait varier.

Nous observons la coïncidence de l'intégralité des courbes pour des temps de transition inférieurs à 4 s, ce qui montre que la loi de SAND (§|3-01|) est vérifiée sans qu'il soit besoin de mesurer le temps de transition. Pour $\tau > 4$ s, on obtient la transition au-delà du temps prévu, en raison de la participation de la convection (§ 3, 143) à l'apport des espèces électroactives au voisinage de l'électrode. Les conditions de mesure du coefficient de diffusion (§ 3, 12) sont donc remplies pour $\tau < 4$ s.

Le fait que les courbes e(t) ainsi obtenues soient superposables prouve que la tension $e_{\tau/4}$ ne dépend pas de la densité du courant imposé: le processus électrochimique est donc réversible (§ 3, 131).

3,32 - Détermination du caractère insoluble du dépôt; nombre d'électrons échangés.

La surtension observée au quart du temps de transition est - 23,5 ± 1,5 mV alors que les valeurs théoriques (§|3-02|) sont - 43 mV pour n = 1, - 21,5 mV pour n = 2 et - 10,8 mV pour n = 4.

La figure 20 représente les graphes $e = f\left|\log_{10}(\sqrt{\tau}-\sqrt{t})\right|$ (points *) et $e = f\left|\log_{10}\left(\frac{\sqrt{\tau}-\sqrt{t}}{\sqrt{t}}\right)\right|$ (points o) correspondant au chronopotentio-

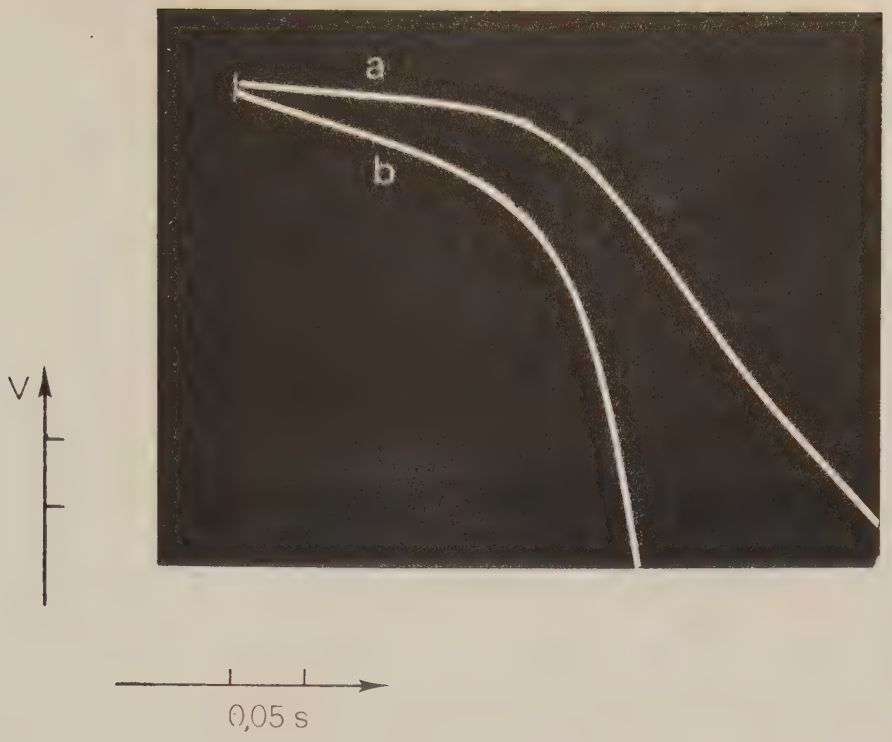


Figure 18

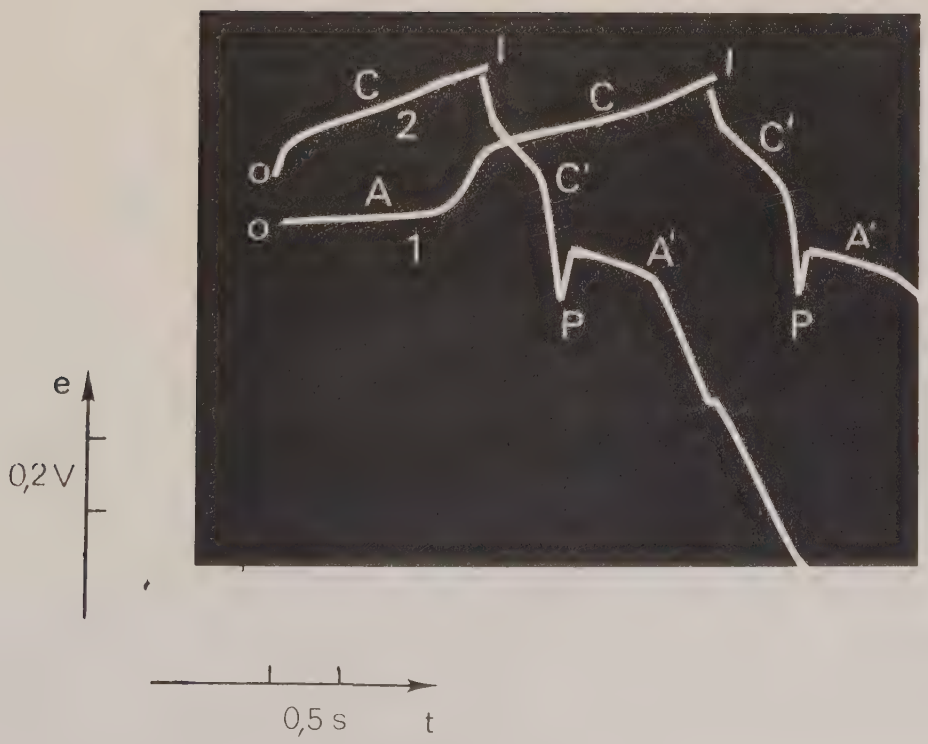


Figure 19

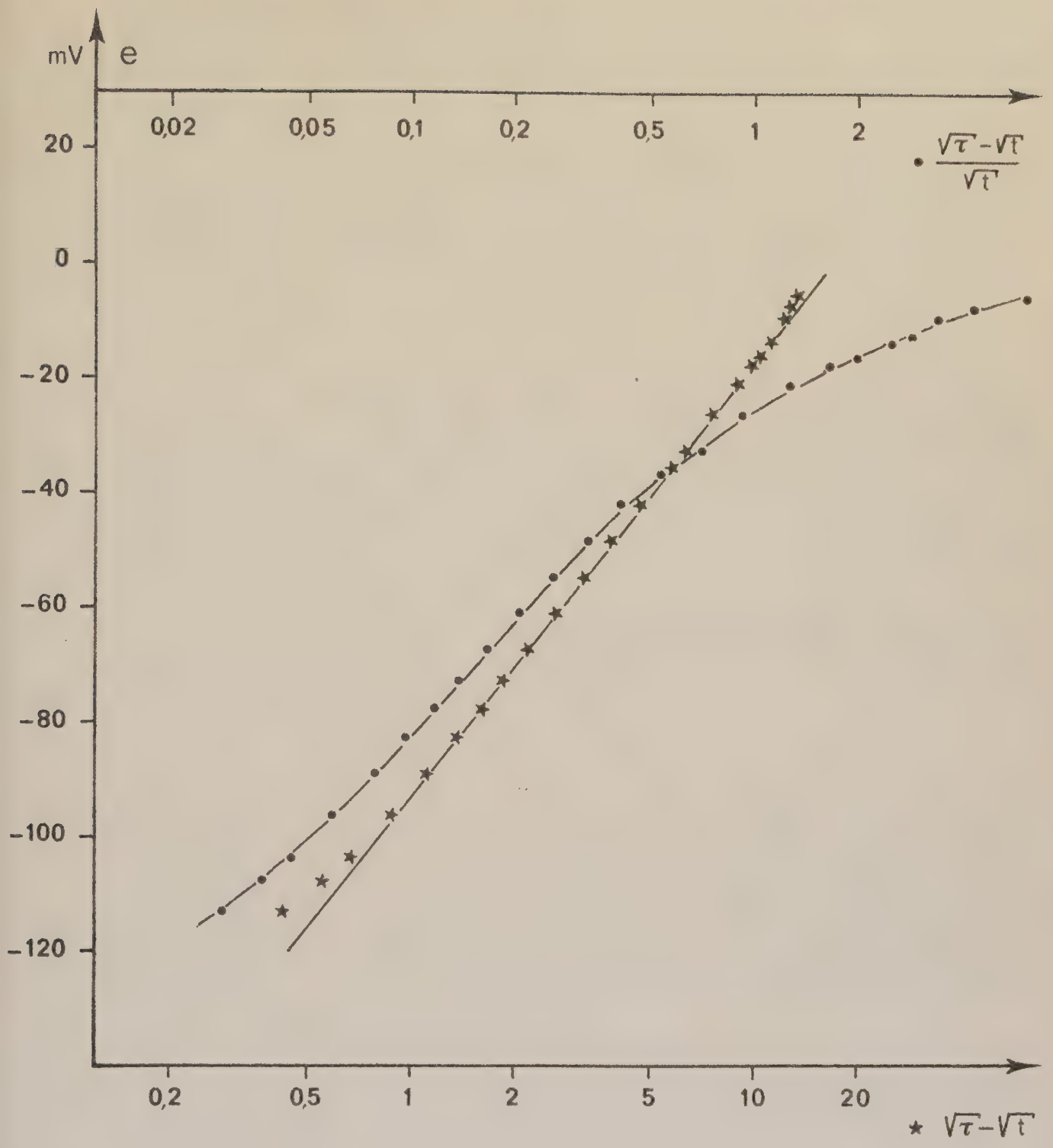

mV
e
0,02
0,05
0,1
0,2
0,5
1
2
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
$\frac{\sqrt{\tau}-\sqrt{t}}{\sqrt{t}}$
0,2
0,5
1
2
5
10
20
★ $\sqrt{\tau}-\sqrt{t}$

Figure 20

gramme e(t) de la figure 18. La tension varie linéairement en fonction de $\log_{10}(\sqrt{\tau}-\sqrt{t})$: le produit cathodique est donc insoluble (§ 3, 132). Ceci est confirmé par le fait que $e_{\tau/4}$ est égal à - 23,5 mV, quelle que soit la concentration du soluté.

La pente des droites $e = f|\log_{10}(\sqrt{\tau}-\sqrt{t})|$, 74,5 ± 4 mV par décade, conduit à n = 2,08 ± 0,10. Elle reste constante, ce qui montre que la réduction des ions platine (II) ne résulte pas de la superposition de deux phénomènes électrochimiques différents intervenant à des tensions voisines.

3,33 - *Mesure du coefficient de diffusion*

A concentration constante, le produit $I\sqrt{\tau}$ demeure constant pour $10^{-2} < \tau < 1$ s. En faisant varier la concentration par additions successives de K_2PtCl_6, nous obtenons une droite $I\sqrt{\tau} = f(C^\circ)$ passant par l'origine. Le coefficient de diffusion est donc indépendant de la concentration et la pureté de l'électrolyte suffisamment grande pour qu'on mesure le coefficient de diffusion d'une seule espèce.

La pente de la droite ainsi obtenue est $\frac{I\sqrt{\tau}}{AC^\circ} = 0,520 \pm 0,009$, ce qui, en appliquant la loi de SAND et sachant que n = 2, permet de calculer le coefficient de diffusion. Nous trouvons :

$$D_{ox} = 0,93 \pm 0,03 \quad 10^{-5} \ cm^2.s^{-1}$$

Cette valeur se trouve dans les limites prévues à l'aide de la voltammétrie (§ 2, 3122); la précision est bien meilleure. La différence provient essentiellement du fait que les mesures chronopotentiométriques s'appliquent à une électrode initialement à l'abandon; au contraire, les mesures voltammétriques sont effectuées après l'imposition d'une tension e_i qui, pouvant être légèrement différente de la tension d'équilibre, entraîne une modification de la concentration au voisinage de l'électrode.

Plusieurs déterminations du coefficient de diffusion des ions du platine ont déjà été effectuées à l'aide de méthodes différentes, dans l'eutectique à 450°C :

3,02 10^{-5} cm^2 s^{-1} par mesure d'impédance en alternatif (49);

1,49 10^{-5} par polarographie (50);

1,06 10^{-5} par chronopotentiométrie ((4), en supposant n = 2 au lieu de 4)

et 0,83 10^{-5} par voltammétrie (51).

Notre résultat confirme donc les valeurs les plus proches de 10^{-5} cm^2 s^{-1}. Cette valeur qui se situe dans la gamme des valeurs de coefficients de diffusion mesurés pour les ions divalents (10), est inférieure à leur moyenne; ceci concorde avec l'hypothèse d'une solvatation importante de l'ion Pt(II) en solution (§ 1, 250).

Remarquons qu'en supposant n = 4, on trouverait D_{ox} = 2,3 10^{-6} cm^2 s^{-1}; aucun coefficient de diffusion aussi faible n'a été enregistré dans l'eutectique fondu à 450° C.

3, 4. - ETUDE DE L'OXYDATION ANODIQUE DU PLATINE

Si nous imposons des densités de courant, du même ordre de grandeur que celles utilisées pour les polarisations cathodiques, nous n'obtenons pas de temps de transition. L'inversion du courant, après une certaine durée de polarisation anodique, a pour seul effet d'allonger la vague de réduction cathodique (§ 3,3) sans la déformer. Nous concluons donc que les polarisations anodique et cathodique, sous faible densité de courant, conduisent à une même réaction électrochimique réversible |2|:

$$PtCl_4^{=} + 2\,e^- \rightleftarrows Pt + 4\,Cl^-$$

La passivation déjà observée en voltammétrie (§ 2, 321) se manifeste pour des densités de courant anodiques supérieures à 0,2 $A.cm^{-2}$, par un saut instantané de tension supérieur à 1 volt. Nous observons alors l'apparition d'une couche rouge sur l'électrode, puis très rapidement, le dégagement de chlore. Si nous interrompons le courant au moment du dégagement du chlore, nous observons successivement :

- un palier à + 0,4 V/ Pt(II) N / Pt : il correspond à l'équilibre $Cl_2/2\,Cl^-$.
- un palier compris entre + 0,230 V et + 0,100 V : il correspond sans doute à l'équilibre Pt(IV) / Pt(II) selon la réaction |1|(§2,422).
- un palier débutant à environ - 0,050 V, correspondant à la dissolution de la couche passivante.
- On atteint ensuite progressivement la tension du platine en équilibre avec la solution étudiée.

Les valeurs de ces tensions caractéristiques sous courant nul, sont inférieures à celles que nous avions observées à l'aide de la voltammétrie (§ 2, 322), ce qui confirme que la présence de la couche passive engendre des chutes ohmiques et des surtensions de transfert considérables.

3, 5. - ETUDE DES COUPLES Pt(II) / Pt et Pt(IV) / Pt(II) SUR CARBONE VITREUX

3,51 - Aspect des courbes e(t)

La figure (19) représente des chronopotentiogrammes obtenus en imposant une densité de courant de 5 $mA.cm^{-2}$ anodique, puis cathodique, dans une solution contenant 10^{-3} 5,7. 10^{-3} $mole.l^{-1}$ de K_2PtCl_6.

La courbe (1) a été obtenue en imposant la densité de courant sur une électrode recouverte d'un dépôt spontané de platine, tandis que la courbe (2) a été tracée dans les mêmes conditions avec une électrode exempte de platine métallique. La vague de dissolution du platine n'apparaît donc que sur la courbe (1); puis, nous observons dans les deux cas, une vague C correspondant au pic voltammétrique C (§ 2, 422) à laquelle correspond la vague C' après inversion du courant (points I). A la vague C', succède la vague A' de réduction cathodique des ions $PtCl_4^=$.

3,52 - Couple Pt(II) / Pt.

Les vagues de réduction cathodique A' sont précédées d'un puits P confirmant l'irréversibilité du dépôt de platine sur carbone vitreux (§ 2, 422). Des observations analogues ont été faites sur le dépôt de différents métaux sur le carbone vitreux. Le puits correspond au mécanisme de nucléation auquel fait suite le dépôt de platine sur platine : la surtension diminue alors et on retrouve la vague A' lue sur les chronopotentiogrammes réalisés sur électrodes de platine.

3,53 - Couple Pt(IV) / Pt(II).

La longueur des vagues C et C' est augmentée lorsqu'il y a oxydation préalable de platine (courbe 1, vague A). Si on attribue la vague C à une espèce autre que $PtCl_4^=$ provenant de l'oxydation A, la longueur de C ne dépendrait pas de celle de A : en effet, la vague A correspond à la dissolution

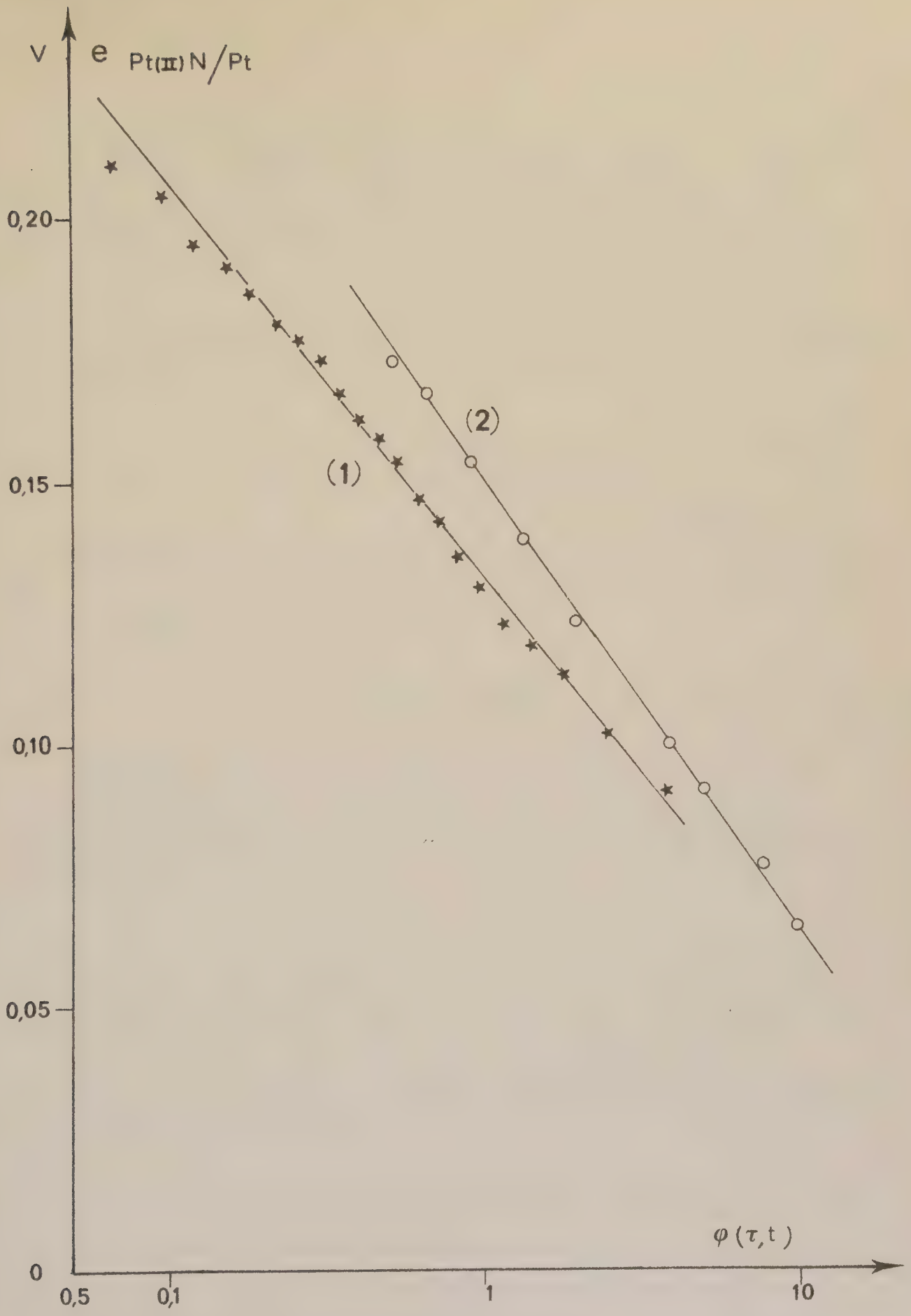


Figure 21

de platine déposé à la surface de l'électrode, donc à la consommation d'espèces ne diffusant pas en provenance de la solution. L'interdépendance des vagues A et C confirme donc les conclusions tirées de la comparaison des courbes (2) et (3) de la figure 16 (§ 2,422) obtenues en voltammètrie : la vague C traduit l'oxydation des ions $PtCl_4^=$.

Le temps de transition τ' de la vague C' est voisin du tiers du temps τ caractérisant la vague C. Le couple électrochimique correspondant aux vagues C et C' est donc constitué de deux espèces solubles (§ 3,131).

La courbe (1) de la figure 21 représente, en application de la relation |3-03|, les variations de $e = f_{\{\log_{10}\frac{\sqrt{\tau}-\sqrt{t}}{\sqrt{t}}\}}$ relatives à la courbe (2) de la figure 19 dans le domaine de la vague C.

Après inversion du courant à l'instant de transition τ de la vague C, la relation suivante(59) :

$$e = e_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left\{\frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t} + \sqrt{t-\tau}}{\sqrt{t} - 2\sqrt{t-\tau}}\right\} = e_{1/2} + \frac{2{,}3\ RT}{nF} \log_{10}\phi(t,\tau)$$

doit être vérifiée si le processus est réversible et met en jeu deux espèces solubles. Dans cette expression, t représente la durée de polarisation totale depuis l'origine O. La courbe (2) de la figure 21 représente $e = f_{(\log_{10}\phi(t,\tau)}$

La pente théorique des courbes (1) et (2) (fig.21) est $\frac{0{,}143}{n}$ V. et on doit obtenir dans les deux cas $e = e_{1/2}$ au point d'abcisse $\log_{10} 1$. Nous trouvons une valeur moyenne des pentes de 0,080 $\pm$ 0,006 V. correspondant à n = 1,80 $\pm$ 0,17 électrons et $e_{1/2}$ = 0,142 $\pm$ 0,010 V., tension peu différente de celle lue à l'aide de la voltammétrie (§2,423).

Ces résultats confirment donc l'attribution des vagues C et C' à la réaction d'électrode (4) :

$$PtCl_6^= + 2e^- \rightleftarrows PtCl_4^= + 2\ Cl^-$$

dont la tension d'équilibre standard est égale à + 0,15 V. par rapport au système $PtCl_4^=/Pt$.

3, 6. - CORRELATION ENTRE LES DONNEES DE LA VOLTAMMETRIE ET DE LA CHRONOPOTENTIOMETRIE POUR LA DETERMINATION DE n.

La comparaison des équations de la voltammétrie : |2-02|, |2-04| et de la chronopotentiométrie : |3-01|, fournit un nouveau moyen de déterminer le nombre d'électrons échangés au cours d'une réaction électrochimique.

Pour un processus réversible, dans le cas du dépôt d'une espèce insoluble, on obtient :

$$\frac{Ip}{I\sqrt{\tau}} = 2{,}76\ n^{1/2}\ \sqrt{v}$$

tandis que dans le cas où les deux espèces mises en jeu sont solubles, on trouve :

$$\frac{Ip}{I\sqrt{\tau}} = 2{,}05\ n^{1/2}\ \sqrt{v}$$

Ce mode de détermination de n, bien que rarement utilisé (60), est intéressant car il n'implique aucune hypothèse, ni sur le coefficient de diffusion, ni sur la concentration de l'espèce électroactive, ni sur la surface de l'électrode.

Nous avons ainsi déterminé le nombre d'électrons échangés au cours de la réduction des ions $PtCl_4^{=}$ sur électrode de platine. Nous trouvons $\frac{Ip}{I\sqrt{\tau}} = (3{,}95 \pm 0{,}06)\ \sqrt{v}$, valeur voisine de la valeur théorique 3,91 $\sqrt{v}$ calculée en supposant la formation d'un dépôt insoluble après échange de deux électrons. Nous n'avons pas appliqué cette méthode au couple Pt (IV) / Pt (II), la lecture des courants de pic et des temps de transition étant trop imprécise dans ce cas.

4. ETUDE A L'AIDE DES METHODES DE DOUBLE IMPULSION

La suite de notre étude concerne le mécanisme et la cinétique de la réaction électrochimique

$$PtCl_4^{=} + 2\,e^- \rightleftarrows Pt + 4\,Cl^-$$

sur électrode de platine, réaction avec laquelle n'interfère de façon importante aucun autre équilibre.

Cette réaction électrochimique étant très rapide, puisque nous n'avons pu déceler aucune surtension de transfert dans le domaine d'application des méthodes voltammétrique et chronopotentiométrique, nous avons mis en oeuvre les méthodes de double impulsion. Celles-ci permettent de déterminer la surtension et la densité de courant au bout d'un temps de polarisation très bref, si bien que la majeure partie de la surtension de diffusion est éliminée.

4, 1. - PRINCIPE DE LA METHODE DE DOUBLE IMPULSION GALVANOSTATIQUE

Cette méthode, proposée par GERISCHER et KRAUSE (52), a déjà été utilisée dans notre laboratoire pour des études en solutions aqueuses (53, 54). Divers auteurs (40, 55, 56) l'ont également appliquée aux milieux de sels fondus.

Elle consiste à appliquer entre une électrode de mesure de faible surface et une contre électrode de grande surface un signal d'intensité dont la forme est représentée sur la figure 22 a. La première impulsion, de faible durée (t_1) et de forte amplitude (I_1), permet de charger la capacité de la double couche. La seconde impulsion, de plus longue durée (t_2) et d'amplitude plus faible, fixe le courant de transfert (I_2).

On mesure la réponse en surtension $\eta(t)$ directement entre l'électrode de mesure et la contre électrode considérée comme impolarisable, en raison de sa surface. Nous avons représenté sur la figure 22 (courbe 1) la réponse théorique obtenue pendant la préimpulsion ($o < t < t_1$) et pendant l'impulsion principale ($t_1 < t < t_2$).

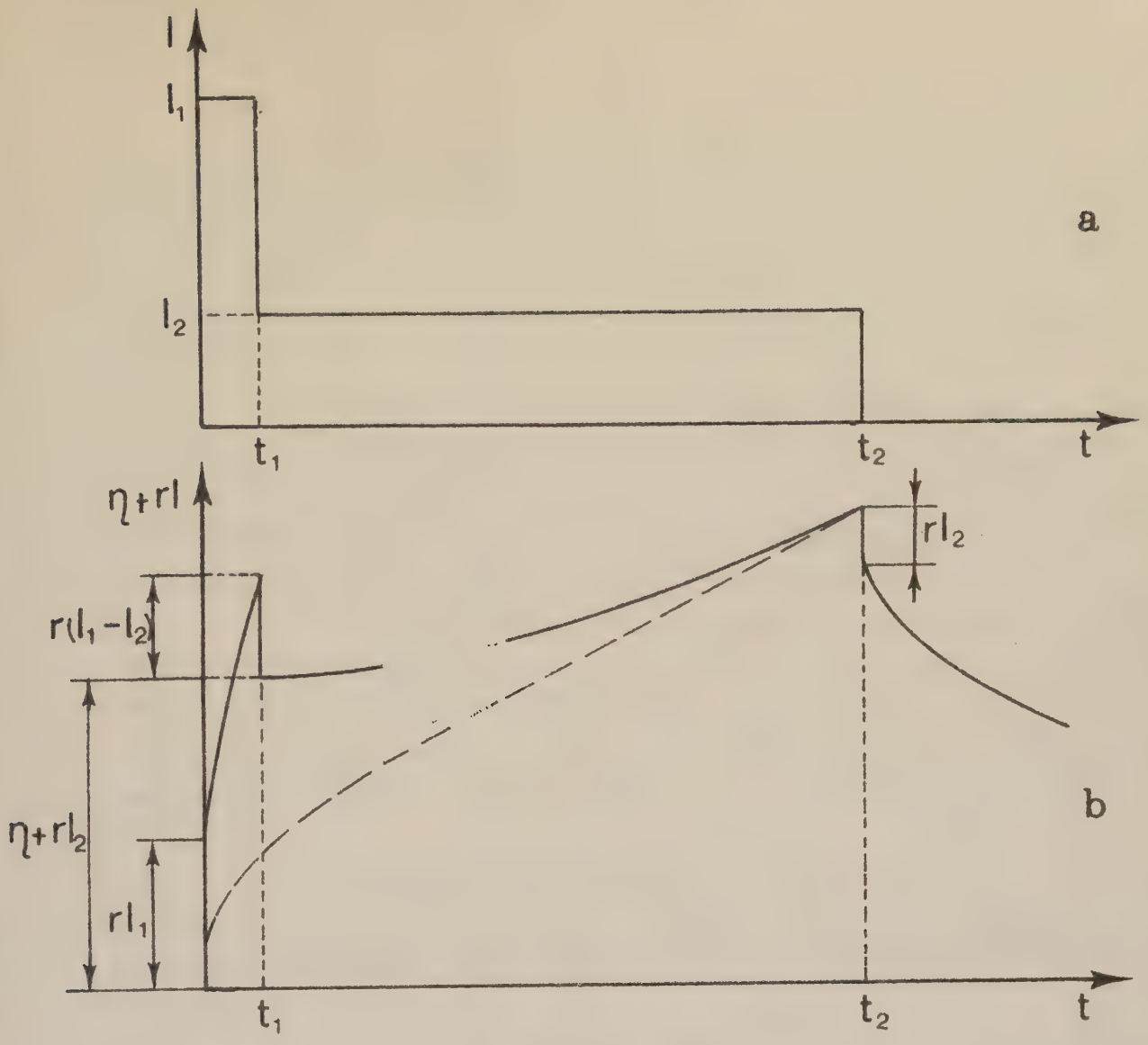


Figure 22

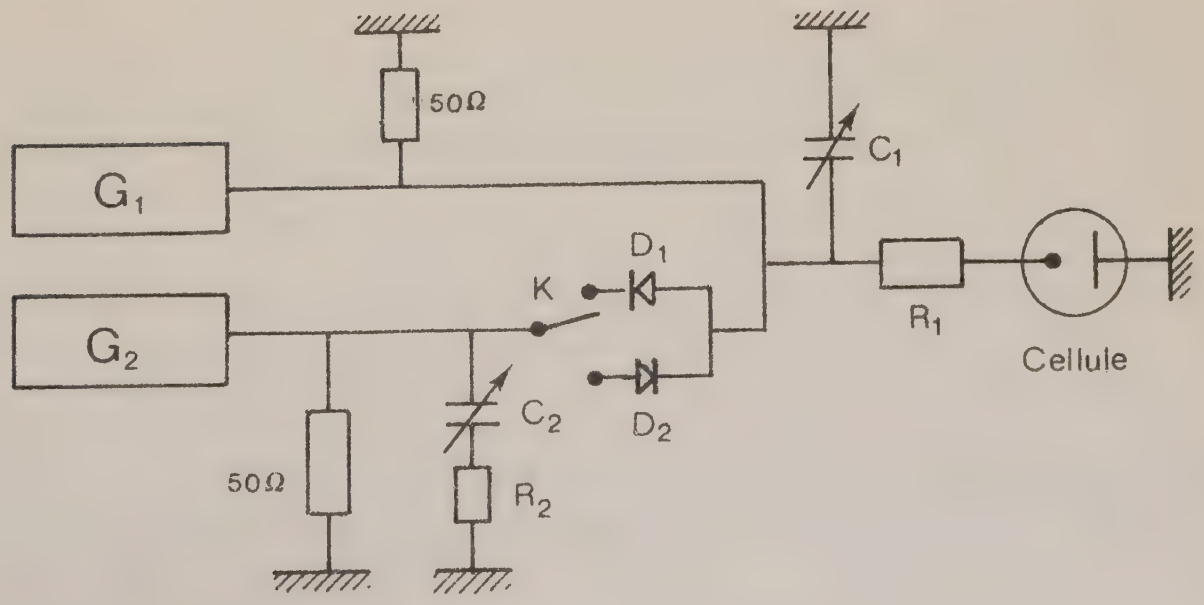


Figure 23

Pour $t < t_1$, la tension augmente très rapidement. La plus grande partie du courant I_1 sert à charger la double couche; toutefois la part prise par le courant faradique entraîne la consommation d'espèces électroactives à la surface de l'électrode et engendre une surtension de diffusion d'autant plus grande que le transfert est plus rapide et que la préimpulsion est plus longue (57).

Pour $t_1 < t < t_2$, au voisinage de t_1, on obtient un palier de tension si l'amplitude de la préimpulsion est convenablement choisie.

Le courant capacitif est alors très faible et, si la préimpulsion est suffisamment brève, I_2 est l'intensité du courant de transfert pur correspondant à la surtension de transfert η mesurée à l'instant t_1.

Si l'amplitude de la préimpulsion est trop faible, la double couche est suffisamment chargée, la courbe $\eta(t)$ présente à l'instant t_1 une pente positive. Si cette amplitude est au contraire trop forte, la tension atteinte par l'électrode à l'instant t_1 est supérieure à la surtension de transfert pur correspondant à I_2; on observe d'abord une pente négative, puis un minimum.

La surtension croît ensuite en fonction du temps, la surtension de diffusion devenant de plus en plus grande en raison de l'appauvrissement de la surface en espèces électroactives.

Pour $t > t_2$, après la coupure de l'impulsion, la surtension mesurée décroît instantanément de la valeur rI_2 (chute ohmique), puis exponentiellement en raison de la décharge de la double couche.

La courbe (2) (figure 22 b) montre un exemple de réponse qu'on obtiendrait en imposant directement I_2 sans préimpulsion. Elle montre l'erreur qu'on ferait sur la mesure de η avec une impulsion simple.

4, 2. - MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

4,21 - Cellule et électrodes

Nous avons utilisé une cellule en pyrex de dimensions plus petites (Ø = 40 mm) que lors des études précédentes. Le volume d'électrolyte introduit dans la cellule est 40 ml.

Les électrodes de mesure sont constituées de fils de platine (Ø ∿ 0,1 mm) soudés dans la masse de l'embout fermé d'un tube de pyrex. L'extrémité du tube est ensuite arasée mécaniquement jusqu'à l'obtention d'un disque plan de platine. On termine ensuite le polissage à l'aide de pâtes diamantées de granulométrie de plus en plus fine jusqu'à la qualité 0,2 µ. L'électrode est ensuite rincée plusieurs fois avec de l'alcool et de l'éther éthyliques. La surface de l'électrode est mesurée à l'aide d'un micromètre.

La contre électrode est constituée d'une plaque de platine de 5 cm^2 placée horizontalement vis à vis de l'électrode de mesure.

L'emploi d'une électrode auxiliaire carrée de platine nous a permis de contrôler par chronopotentiométrie la concentrationdes ions en solution, spécialement lorsque celle-ci est faible.

4,22 - Montage électronique

La figure 23 représente le montage électrique que nous avons utilisé (53, 54).

Deux générateurs de puissance HEWLETT PACKARD 214 A sont reliés à la masse par l'intermédiaire de résistances de 50 Ω. Ils délivrent des impulsions d'une puissance maximale 200 W sous 100 V, dont le temps de montée est inférieur à 15 ns et la durée minimale égale à 50 ns. Un vernier permet de régler la position dans le temps des impulsions fournies par les générateurs; on peut ainsi les additionner sans perte de puissance.

Afin d'éviter qu'en raison de sa forte amplitude, la préimpulsion fournie par le générateur G_1 ne perturbe le circuit du générateur G_2, nous avons intercalé un dispositif de diodes entre les générateurs. Pour une valeur de I imposée, les diodes D_1 et D_2 permettent d'effectuer les mesures, soit en polarisation cathodique, soit en polarisation anodique : il suffit de permuter les polarités sur les générateurs et de commuter l'inverseur K. La résistance R_2 et la capacité C_2, variables, introduites dans le circuit de l'impulsion principale, permettent d'atténuer les déformations consécutives à l'addition des deux impulsions.

Une résistance d'échantillonnage R_1 (1-10 kΩ), très grande par rapport aux variations d'impédance de la cellule, assure le caractère intensiostatique du signal. La mesure de la différence de potentiel aux bornes de

cette résistance permet d'estimer le courant passant dans la cellule.

La capacité variable C_1, mise en parallèle avec la cellule, élimine la plus grande partie des perturbations dûes aux oscillations parasites de haute fréquence.

Les tensions $R_1 I$ (mesure de l'intensité) et $\eta(t) + rI$ (fig.22 b) aux bornes de la cellule d'électrolyse, sont lues sur un oscilloscope TEKTRONIX 555. La surtension est déterminée par différence entre les lectures $\eta + rI_2$ effectuée à l'instant t_1 et rI_2 effectuée à l'instant t_2.

4,23 - *Performances expérimentales*

Nous obtenons une tangente horizontale sur les oscillogrammes $(\eta+rI)(t)$ environ 80 ns après le début de la préimpulsion dont la durée est de 50 ns. La pente demeure à peu près nulle pendant environ 40 ns, puis la tension augmente en raison de l'intervention de la surtension de diffusion. Le laps de temps au bout duquel nous lisons la surtension (80 ns) est bien inférieur à celui (> 1µs) correspondant aux mesures effectuées par les autres chercheurs travaillant en milieu de sels fondus (40, 55, 56).

4,24 - *Difficultés liées à l'importance de la chute ohmique*

Le processus de transfert est si rapide qu'il faut imposer des densités de courant supérieures à 10 $A.cm^{-2}$ pour que la surtension dépasse 10 mV. Il en résulte une chute ohmique entre les deux électrodes dont la participation au signal total $(\eta+rI_2)$, généralement comprise entre 90 et 95 %, rend la détermination de η difficile.

L'emploi d'une sonde capillaire de Luggin est inopérant. Du fait des dimensions très petites de l'électrode, la plus grande partie de la chute ohmique se situe dans un espace compris entre la surface de l'électrode et un plan distant de moins de 0,1 mm de cette surface. Elle est donc difficile à placer correctement et elle déforme considérablement les lignes de courant, étant donné que son extrémité présente une surface plusieurs fois supérieure à celle de l'électrode.

Si on augmente la surface de l'électrode, les générateurs ne sont plus assez puissants pour alimenter les impulsions.

Nous n'avons pas utilisé de système de compensation de la chute ohmique. En effet, l'adjonction d'un pont d'impédance au circuit ralentit l'établissement des impulsions. D'autre part, les générateurs produisent autour de la position d'équilibre une suroscillation amortie dont l'amplitude dépend de la puissance demandée à l'appareil. En raison de la rapidité du système étudié, pour obtenir des surtensions supérieures à 25 mV, nous demandons aux générateurs 10 % de leur puissance utile; en dépit des dispositifs prévus pour atténuer les déformations des impulsions (§ 4. 22), nous obtenons alors des oscillations dont l'amplitude représente encore 5 % de celle de l'impulsion principale 50 ns, après la fin de la préimpulsion.

En conséquence, l'adjonction d'un dispositif de compensation de la chute ohmique est sans interêt car il ne réduit pas la puissance demandée aux générateurs. La présence des oscillations parasites entraîne sur la mesure de la somme $(\eta+rI_2)$ et de la chute ohmique (rI_2) une incertitude qui peut atteindre l'ordre de grandeur de la surtension η elle-même.

4, 3. - DETERMINATION DES PARAMETRES DU TRANSFERT

4,31 - Principe de la détermination

L'étape de transfert la plus lente impose son régime cinétique à la réaction électrochimique globale. A concentration d'espèces électroactives constante, la densité du courant i et la surtension η caractérisant cette étape sont liées par la relation suivante :

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{\beta\, n_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha n_a F \eta}{RT}\right) \right] \qquad |4\text{-}01|$$

η = surtension de transfert pur

i = densité du courant de transfert

i_o = densité du courant d'échange à l'équilibre

n_a = nombre d'électrons échangés pendant l'étape de transfert mesurée, à laquelle correspondent les coefficients de transfert cathodique α et anodique β.

Lorsque $|\eta|$ est suffisamment grand, on vérifie les lois de TAFEL :

cathodique $\log_{10}|i| = \log_{10}|i_o| - 2,3 \frac{\alpha n_a F}{RT} \eta$

anodique $\log_{10}|i| = \log_{10}|i_o| + 2,3 \frac{\beta n_a F}{RT} \eta$

Le tracé des courbes $\eta = f(\log_{10}|i|)$ permet donc de déterminer les valeurs de i_o , αn_a et βn_a.

La théorie de VETTER (58) permet d'accéder aux ordres partiels de l'étape du transfert mesurée si les conditions suivantes sont remplies :

1) - la surtension mesurée est de transfert pur.
2) - la réaction cathodique est l'inverse de la réaction anodique.
3) - le transfert a atteint son régime global : l'équilibre entre les espèces intéressées par le transfert et les autres espèces présentes à l'interface est atteint.
4) - On a un excès d'électrolyte indifférent.

4,32 - Réciprocité de l'étape de transfert. Densités de courant d'échange.

La figure 24 représente les courbes $\eta = f(\log_{10}|i|)$ obtenues sur électrodes de platine en équilibre avec des solutions de K_2PtCl_6 de concentrations différentes ($C° = 7,2. 10^{-4}$ mole.l^{-1} : points ✱; $C° = 3,1. 10^{-3}$ mole.l^{-1} : points o ; $C° = 1,2. 10^{-2}$ mole.l^{-1} : points ●).

En raison des difficultés de lecture de η précédemment signalées (§ 4,24), chaque point de la courbe est vérifié par 5 mesures au-moins.

Nous constatons que les phénomènes anodique et cathodique ont des surtensions de transfert voisines en valeur absolue dans tout le domaine des densités de courant imposées. Les étapes limitant la cinétique du transfert anodique et cathodique sont donc les mêmes, ainsi que les chemins énergétiques nécessaires à leur réalisation. Dans ces conditions, la réciprocité de la réaction s'écrit :

$$\alpha + \beta = 1$$

et la deuxième condition d'application de la théorie de VETTER (§ 4,31) est remplie.

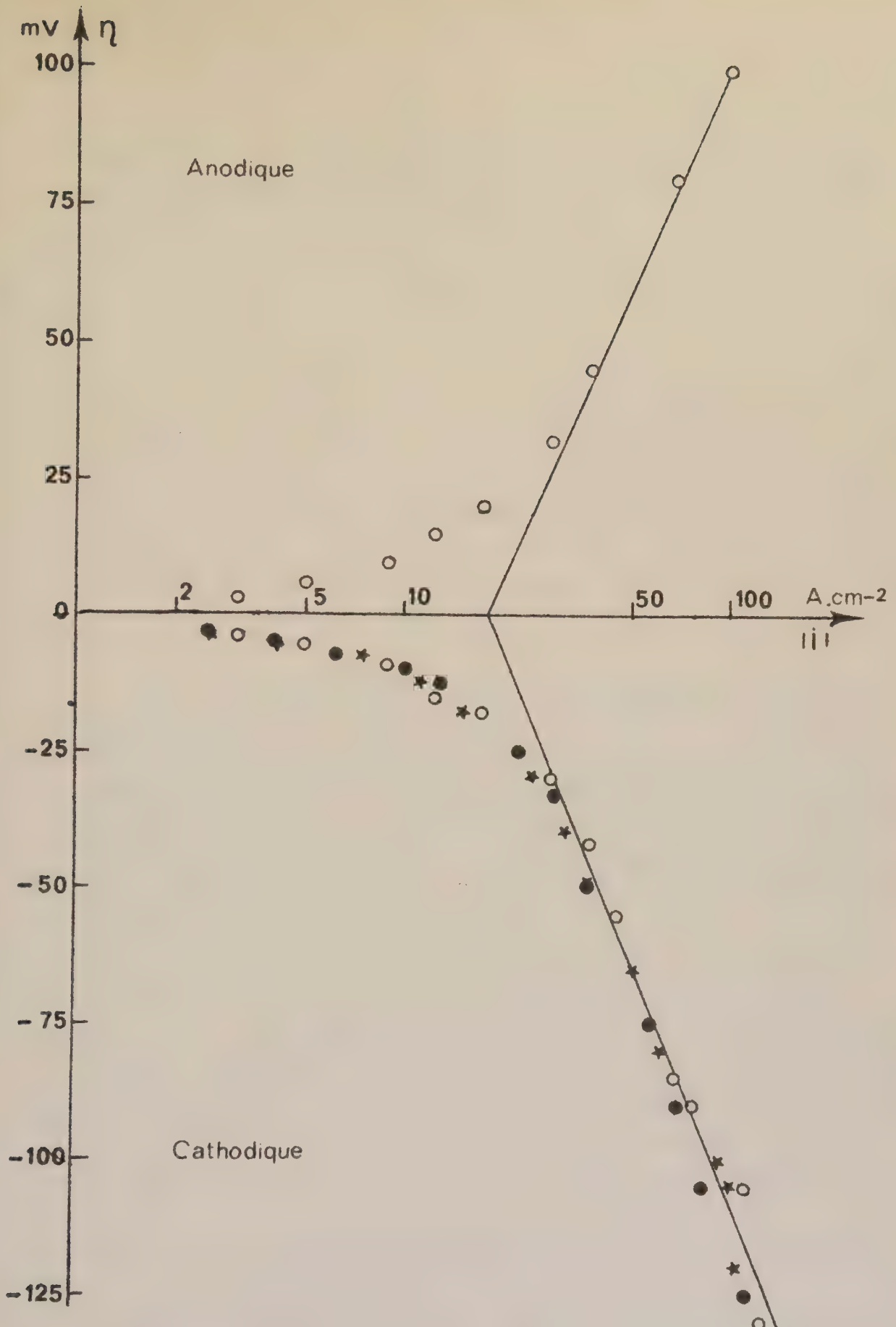

mV
η
100
75
50
25
0
-25
-50
-75
-100
-125
Anodique
Cathodique
2
5
10
50
100
A.cm-2
i

Figure 24

La valeur absolue de la pente des courbes $\eta(|i|)$ dans le domaine de validité des lois de TAFEL ($|\eta| > 50$ mV) est comprise entre 130 et 210 mV/décade, ce qui correspond à :

$$0,9 < \frac{\alpha\, n_a}{\beta\, n_a} < 1,5$$

La pente de TAFEL a été déterminée dans un domaine de surtensions comprises entre 50 et 130 mV, mais nous constatons que les densités du courant obtenues pour $|\eta| < 50$ mV sont supérieures à celles prévues en appliquant la relation $|4 - 01|$. Une anomalie semblable a été enregistrée lors de l'étude cinétique de plusieurs couples électrochimiques en solutions aqueuses (54, 61) et elle a été attribuée à la participation au transfert de différentes espèces adsorbées en faible quantité à la surface de l'électrode et dont le transfert est plus facile (61).

On constate en outre que la surtension ne dépend pas de la concentration en ions $PtCl_4^=$ à $|i|$ donné .; bien plus, l'ensemble du signal $\eta(t)$ ne dépend pas de la concentration; ceci montre que la concentration au sein de la solution n'influence ni la surtension de transfert, ni la participation ultérieure de la surtension de diffusion, lorsque l'impulsion est suffisamment brève ($t < 1$ µs.) et les densités de courant imposées suffisamment grandes (au moins 1000 fois plus fortes que celles imposées lors de l'étude chronopotentiométrique).

L'extrapolation de la partie linéaire des courbes donne une valeur de i_o, indépendante de C°, comprise entre 15 et 18 $A.cm^{-2}$.

La réaction de transfert est d'ordre zéro par rapport à l'espèce $PtCl_4^=$ aussi bien pour le transfert anodique que pour le transfert cathodique. Dans les conditions où sont effectuées les mesures, la théorie classique de VETTER (58) ne permet pas de rendre compte du phénomène étudié, car celui-ci ne met pas en cause l'espèce $PtCl_4^=$ présente dans la solution.

4,33 - Nombre d'électrons échangés au cours de l'étape du transfert.

Lorsqu'on connaît la valeur du courant d'échange i_o, on peut déterminer directement la valeur du nombre d'électrons n_a échangés au cours de l'étape imposant sa vitesse à l'ensemble du transfert, en mesurant les courants de transfert correspondant à des surtensions anodiqueset cathodiques

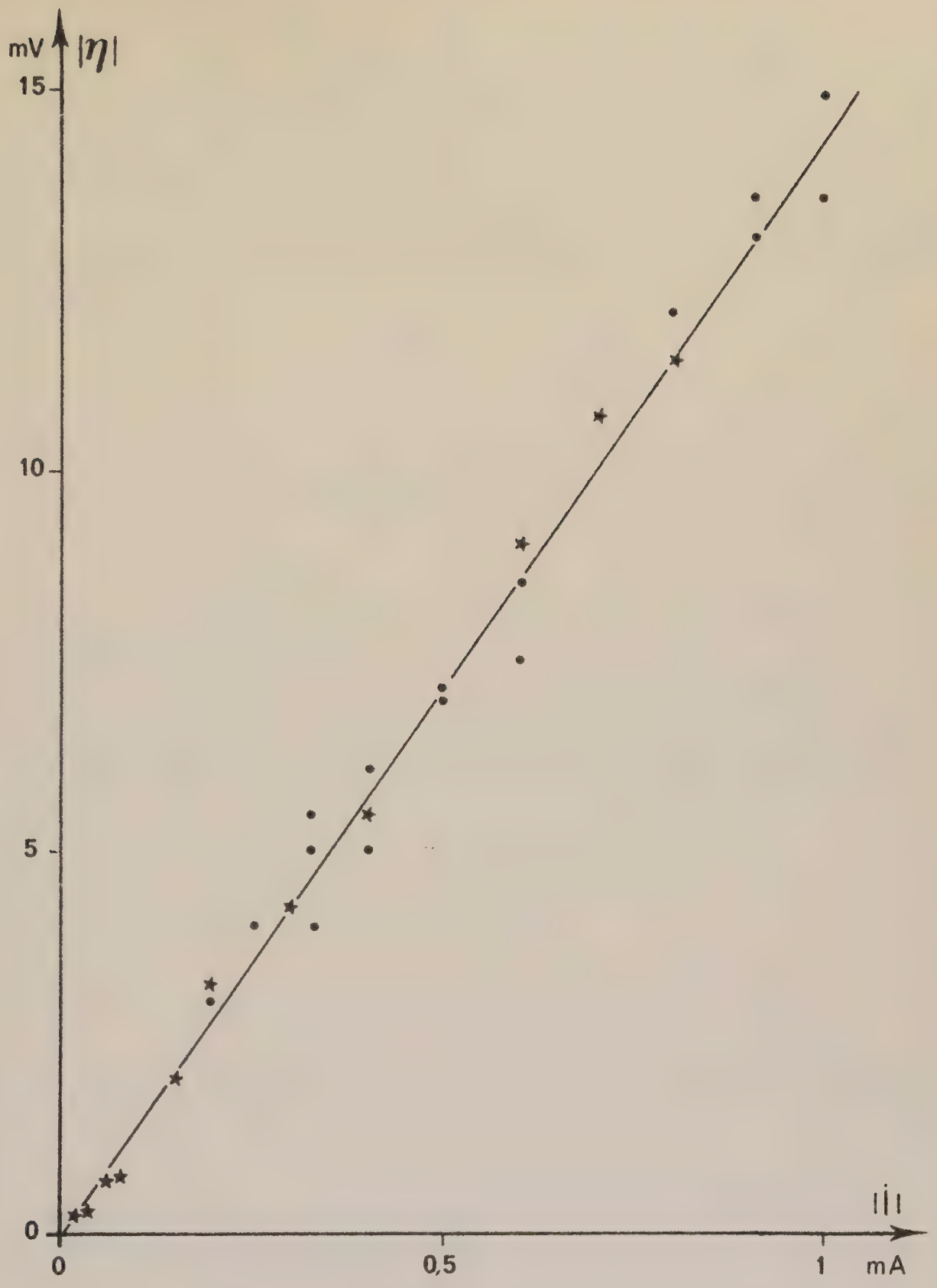


Figure 25

faibles. En effet, lorsque $|\eta| \ll \frac{RT}{n_a F}$, la relation |4-01| devient

$$i = i_o \frac{n_a F}{RT} \eta$$

étant donné que $(\alpha+\beta) = 1$ (§ 4, 33).

La fonction $i(\eta)$ est donc une droite au voisinage de l'équilibre et on définit la résistance de polarisation R_p à l'aide de la relation suivante :

$$R_p = \left(\frac{d\eta}{di}\right)_{i \to o} = \frac{1}{i_o} \frac{RT}{n_a F}$$

A partir de cette dernière expression, on obtient la valeur de n_a. Connaissant la valeur des produits αn_a et βn_a (§ 4,32), nous pouvons déduire la valeur du coefficient de transfert cathodique α et anodique β.

Sur la figure 25, on a reporté les valeurs de $|\eta| < 15$ mV en fonction de $|i|$ obtenues sur une électrode de surface $4{,}2.\ 10^{-5}$ cm^2 pour deux concentrations différentes ($C° = 7{,}2.\ 10^{-4}$ moles.l^{-1} : points × ; $C° = 1{,}2.\ 10^{-2}$ moles.l^{-1} : points o). Nous constatons que η est fonction linéaire de i au voisinage de l'équilibre et nous obtenons, en rassemblant plusieurs expériences du même type, que celle correspondant à la figure 25 :

$$1{,}6\ 10^{-3}\ \Omega.cm^{-2} \leq R_p \leq 2{,}0\ 10^{-3}\ \Omega.cm^{-2}$$

pour $\quad 15\ A.cm^{-2} \leq i_o \leq 18\ A.cm^{-2}$

donc $\quad 1{,}5 \leq n_a \leq 2{,}6$

Les coefficients de transfert α et β ont donc une valeur voisine de 0,5.

4, 4.- COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS A L'AIDE DE LA METHODE DE DOUBLE IMPULSION POTENTIOSTATIQUE

Nous avons effectué quelques expériences à l'aide de la méthode de double impulsion potentiostatique déjà mise en oeuvre en milieu de sels fondus dans notre laboratoire (63).

L'appareillage étant plus puissant, nous pouvons nous servir d'électrodes de plus grande surface (0,16 cm^2), identiques à l'une de celles que nous avons utilisées en voltammétrie (fig. 8 b). Les mesures sont effectuées environ 4 µs. après le début de la polarisation.

On constate que la loi de TAFEL n'est vérifiée en aucun domaine de surtensions, étant donné que la surtension n'est pas de transfert électronique pur. Il en résulte une grande imprécision sur la détermination de i_o. Nous obtenons ainsi :

$$0,15\ A.cm^{-2} < i_o < 0,4\ A.cm^{-2}$$

Le courant d'échange sur une même électrode est encore indépendante de la concentration en ions $PtCl_4^=$; par contre, on commence à voir l'influence de la concentration sur les caractéristiques I(t) lorsque t > 10 µs.

On lit alors le régime global de transfert à l'interface avec prélèvement d'ions dans la solution.

Les valeurs de i_o obtenues à l'aide de cette méthode sont environ 100 fois plus faibles que celles obtenues au moyen de la double impulsion galvanostatique. DIRKSE et HAMPSON (64) ont également comparé les résultats enregistrés en solutions aqueuses à l'aide de méthodes de rapidités différentes, dans le cas où i_o est indépendant de la concentration dans la solution : ils obtiennent au moyen de la double impulsion galvanostatique des valeurs beaucoup plus grandes qu'au moyen de la simple impulsion.

4, 5. - PROPOSITION D'UN MECANISME

L'ensemble des résultats expérimentaux est conforme à l'hypothèse selon laquelle le transfert mesuré correspondant à la réaction électrochimique globale :

$$PtCl_4^= + 2\ e^- \rightleftharpoons Pt + 4\ Cl^-$$

se produit en une seule étape, très rapide, avec l'échange de deux électrons et les coefficients α et β voisins de 0,5.

La cinétique du transfert est indépendante de la concentration de la solution en ions $PtCl_4^{=}$; la méthode de double impulsion galvanostatique permet la lecture des caractéristiques cinétiques avant l'établissement du régime global de transfert dont nous mesurons la phase initiale : en effet, à l'instant (80 ns.) où nous effectuons la mesure, le transfert est réalisé non pas sur l'espèce $PtCl_4^{=}$, mais sur les adions $Pt(II)_{ads.}$ présents initialement à la surface de l'électrode.

Du fait que les tracés complets des caractéristiques $\eta(t)$ sont indépendants de la concentration, on doit supposer que la quantité initiale d'adions adsorbés est suffisante pour alimenter la totalité de l'impulsion. La possibilité d'adsorption spontanée des espèces électroactives dans le domaine des tensions considérées est d'ailleurs confirmée par les mesures de capacité différentielle effectuées par divers auteurs (39 à 43). Nous avons calculé que, si l'électrode est recouverte d'une monocouche d'adions $Pt(II)_{ads.}$, cette dernière permet d'alimenter une impulsion de courant égal à 100 $A.cm^{-2}$ pendant 4,2 µs., durée bien supérieure à celle de nos mesures.

Lorsque les ions $PtCl_4^{=}$ sont mis au contact de l'électrode (apport par diffusion dans la solution), le processus d'adsorption, qui constitue l'étape la plus lente du mécanisme de transfert, ralentit la cinétique de la réaction. Le régime n'est pas encore atteint lorsque nous effectuons nos mesures par la méthode de double impulsion galvanostatique et potentiostatique.

En résumé, on peut décomposer le mécanisme global de la réaction

$$PtCl_4^{=} + 2\ e^- \rightleftarrows Pt + 4\ Cl^-$$

dont l'écriture nous est donnée par les méthodes voltammétrique et chronopotentiométrique, de la façon suivante :

a) une étape très rapide de transfert avec échange de deux électrons

$$Pt(II)_{ads} + 2\ e^- \rightleftarrows Pt$$

se produisant sur certains sites privilégiés de la surface du platine, étape qui n'est accessible à la mesure que par la méthode de double impulsion galvanostatique.

b) Elle est limitée soit par la diffusion superficielle des adions, soit par la nécessité d'utiliser des sites ou des espèces de moins en moins favorables au transfert en raison de la lenteur de l'étape d'adsorption des ions $PtCl_4^=$ (étape c) : on peut atteindre ainsi des surtensions de plusieurs centaines de millivolts lorsque la densité du courant imposé est grande.

c) Etape d'adsorption des ions $PtCl_4^=$

$$PtCl_4^= \rightleftarrows Pt(II)_{ads} + 4\ Cl^-$$

dont la cinétique est au moins 100 fois plus lente que celle de l'étape a).

d) La diffusion des ions $PtCl_4^=$ limite l'étape d'adsorption. C'est la cinétique de l'étape d) qui impose son régime à l'ensemble de la réaction électrochimique intéressant le couple $PtCl_4^=$ / Pt lorsque la durée de la polarisation dépasse 10 µs. (durée correspondant au domaine d'utilisation des méthodes voltammétrique et chronopotentiométrique).

4, 6. - COMPARAISON DES RESULTATS AVEC CEUX D'ETUDES ANTERIEURES

LAITINEN et col.(40), à l'aide de la double impulsion galvanostatique, ainsi que BUKUN et col.(43, 49) à l'aide de mesures d'impédance en courant alternatif, trouvent des résultats beaucoup plus faibles que ceux que nous obtenons au moyen de la double impulsion galvanostatique, mais comparables à ceux que nous mesurons avec la double impulsion potentiostatique, puisqu'ils effectuaient la lecture au bout d'un temps supérieur à 1 µs.

Ces auteurs (40, 43, 49) trouvent une dépendance de i_o avec la concentration mais reconnaissent que le contrôle de la cinétique n'est pas dû au transfert électronique seul. Au cours du même travail, LAITINEN et col. (40) ont trouvé une bonne concordance entre les résultats obtenus par double impulsion galvanostatique et simple impulsion potentiostatique, lors de l'étude d'autres couples électrochimiques, mais OLDHAM et OSTERYOUNG (62) ont démontré que leurs mesures, effectuées à l'aide de la simple impulsion potentiostatique, ne répondaient pas aux critères d'applicabilité de cette méthode.

L'invariance du courant d'échange mesuré à l'aide de la méthode de double impulsion galvanostatique a été constatée par plusieurs auteurs en solutions aqueuses : couples Rh(III)/Rh, Rh(II)/Rh (54); Ag(I)/Ag, Cu(II)/Cu, Cd(II)/Cd, Pb(II)/Pb (61) et Zn(II)/Zn (64). Il ne semble pas que d'autres exemples de transfert d'espèces adsorbées aient été mis en évidence en milieu de sels fondus. L'originalité du comportement du platine peut s'expliquer par les propriétés de la double couche particulières à ce métal dans l'eutectique fondu.

CONCLUSION

A l'aide de mesures potentiométriques effectuées sur électrodes de platine en équilibre avec des solutions contenant le chloroplatinate K_2PtCl_6 introduit dans l'eutectique LiCl-KCl fondu à 450° C, nous avons montré que l'équilibre responsable de la tension d'électrode fait intervenir l'échange de deux électrons. Des contrôles coulométriques effectués par oxydation anodique du platine et par réduction cathodique du soluté nous ont permis d'établir que les espèces provenant soit de la dissolution de K_2PtCl_6, soit de l'oxydation du platine polarisé anodiquement, sont essentiellement des ions Pt(II).

Ces constatations nous autorisent à penser que la dissolution de K_2PtCl_6 dans l'eutectique s'effectue selon la réaction suivante :

$$K_2PtCl_6 \rightarrow PtCl_4^{=} + 2\,K^+ + Cl_2$$

A l'aide des méthodes voltammétrique et chronopotentiométrique et des corrélations effectuées entre elles, nous avons mis en évidence que la réduction des ions $PtCl_4^{=}$, sur électrode de platine, s'effectue avec échange de deux électrons selon la réaction globale :

$$PtCl_4^{=} + 2\,e^- \rightarrow Pt + 4\,Cl^-$$

Cette réaction, reversible, est très rapide et la surtension mesurée dans les conditions utilisées pour ces méthodes de polarisation est une surtension de diffusion pure.

Le coefficient de diffusion des ions $PtCl_4^{=}$, mesuré par chronopotentiométrie, est :

$$D_{(PtCl_4^{=})} = 9{,}3\ 10^{-5}\ cm^2.\ s^{-1}$$

Cette valeur confirme l'importance de la solvatation de ces ions dans les chlorures fondus.

Au-delà de la formation d'ions $PtCl_4^=$, lorsque la densité de courant anodique augmente, on observe la formation de chloroplatinates lentement solubles qui provoquent la passivation de l'électrode. La présence de la couche passivante rend très irréversibles les réactions électrochimiques qui se produisent à des tensions plus positives. C'est pourquoi, nous les avons étudiées sur électrode de carbone vitreux.

Nous avons ainsi mis en évidence l'existence de l'équilibre :

$$PtCl_6^= + 2\,e^- \rightleftarrows PtCl_4^= + 2\,Cl^-$$

dont la tension standard est e^o = + 0,15 V/ Pt(II) N / Pt. Cette valeur confirme l'absence quasi totale des ions $PtCl_6^=$ dans les solutions.

L'oxydation des ions chlorure en chlore commence à des tensions supérieures à + 0,3 V/ Pt(II) N / Pt.

La réaction électrochimique $PtCl_4^= + 2\,e^- \rightleftarrows Pt + 4\,Cl^-$ étant très rapide, nous avons effectué son étude cinétique à l'aide des méthodes de double impulsion intensiostatique et potentiostatique. Les résultats de ces deux méthodes confirment la très grande rapidité du processus électrochimique ($i_o > 15$ A.cm^{-2}); de ce fait, l'existence d'une très forte chute ohmique rend les mesures très délicates.

On constate d'autre part que les mesures faites par cette méthode ne dépendent pas de la concentration en ions $PtCl_4^=$ dans la solution. Le transfert s'effectue donc sur des ions du platine adsorbés, initialement présents en grande quantité à la surface de l'électrode. Ce transfert fait apparaître l'échange de deux électrons en une seule étape selon :

$$Pt(II)_{ads.} + 2\,e^- \rightleftarrows Pt$$

réaction dont la cinétique est limitée par celle de l'étape d'adsorption :

$$PtCl_4^= \rightarrow Pt(II)_{ads.} + 4\,Cl^-$$

lorsque le régime global de la réaction électrochimique est atteint.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E.R. VAN ARTSDALEN, I.S. YAFFE
J. Phys. Chem. 59, (1955), p. 118

(2) U.K. DELIMARSKII, B.F. MARKOV
Electrochemistry of fused salts - Sigma Press, New York, (1961)

(3) H.A. LAITINEN, C.H. LIU
J. Am. Chem. Soc., 80, (1958), p. 1015

(4) A. de HAAN
Thèse, Mons, (1967).

(5) H.A. LAITINEN, B.B. BHATIA
J. Electrochem. Soc., 107 (8), (1960), p. 705

(6) G. DELARUE
J. Electroanal. Chem. 1, (1960), p. 285

(7) J. HLADIK, F. CABY, G. MORAND
C.R. Acad. Sc., Paris, 258 (7), (1964), p. 3296

(8) N.S. WRENCH, D. INMÁN
J. Electroanal. Chem. 17, (1968), p. 319

(9) J.B. RAYNOR
Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem. 67, (1963), p. 360

(10) G.J. JANZ
Molten Salts Handbook. Academic Press N.Y., (1967)

(11) G. BOISDE, G. CHAUVIN, H. CORIOU
Electrochim. Acta 11, (1966), p. 375

(12) H.A. LAITINEN, W.S. FERGUSON, R.A. OSTERYOUNG
J. Electrochem. Soc. 104, (1957), p. 516

(13) H.J. GARDNER, C.T. BROWN, G.J. JANZ
J. Phys. Chem. 60, (1956), p. 1458

(14) E.P. MIGNONSIN, G. DUYCKAERTS
Analytical Letters 2 (3), (1969), p. 153

(15) D.L. MARICLE, D.N. HUME
J. Electrochem. Soc. 107, (1960), p. 354

(16) C. DUVAL
Traité de Chimie Minérale de P. PASCAL, tome XIX
Masson, Paris, (1958).

(17) J.D. VAN NORMAN, R.J. TIVERS
"Solutions of halogens in molten halides" dans "Molten Salts"
par G. MAMANTOV - Marcel DEKKER, N.Y., (1969)

(18) A. KOZAWA
J. Electrochem. Soc. Jap. 37, (1969), p. 24

(19) L. ELDING
Acta Chem. Scand. 24, (1970), p. 1527

(20) O. GINSTRUP, I. LEDEN
Acta Chem. Scand. 21, (1967), p. 2689

(21) V.I. KRAVTSOV, J.Ya. SMIRNOVA
Elektrokhimiya, 6, (1970), p. 1813

(22) J. LLOPIS, A. SANCHO
J. Electrochem. Soc., 108, (1961), p. 720

(23) A.T. THUBBARD, F.C. ANSON
Anal. Chem. 38, (1966), p. 1187

(24) A.L. LAU, A.T. HUBBARD
J. Electroanal. Chem. 24, (1970), p. 237

(25) D. INMAN, B. JONES, S.H. WHITE
J. Inorg. nucl. Chem. 32, (1970), p. 927

(26) J.E.B. RANDLES, W. WHITE
Z. Elektrochem. 59, (1958), p. 666

(27) S. OKADA, M. KAWANE, T. HASHINO
Z. Elektrochem. 62, (1958), p. 437

(28) G. DELARUE
J. Electroanal. Chem. 1, (1959), p. 13

(29) S. ASAKURA, T. MUKAIBO
Electrochim. Acta, 13, (1968), p. 881

(30) Y. POINTUD, J. HLADIK, G. MORAND
C.R. Acad. Sc., Paris, 269, (1969), p. 955

(31) M. NASSIVERA
Thèse, Grenoble, (1968).

(32) H.C. GAUR, H.L. JINDAL
Electrochim. Acta, 13, (1968), p. 835

(33) J.E.B. RANDLES
Trans. Faraday Soc. 44, (1948), p. 327

(34) A. SEVCIK
Collection Czechoslov. Chem. Communs, 13, (1948), p. 349

(35) T. BERZINS, P. DELAHAY
J. Am. Chem. Soc. 75, (1953), p. 555

(36) P. DELAHAY
J. Am. Chem. Soc. 75, (1953), p. 1190

(37) P. DELAHAY
New instrumental methods in electrochemistry
Intersciences Pub. N.Y., (1954)

(38) J.A. REDDY
J. Electroanal. Chem., 11, (1966), p. 77

(39) H.A. LAITINEN, H.C. GAUR
J. Electrochem. Soc. 104, (1957), p. 730

(40) H.A. LAITINEN, R.P. TISCHER, D.K. ROE
J. Electrochem. Soc. 107, (1960), p. 546

(41) G.J. HILLS, K.E. JOHNSON
J. Electrochem. Soc. 108, (1961), p. 1013

(42) A.D. GRAVES, D. INMAN
J. Electroanal. Chem. 25, (1970), p. 357

(43) E.A. UKSHE, N.G. BUKUN
J. Electroanal. Chem. 32, (1971), p. 283

(44) A. de HAAN, H. VANDER POORTEN
C.R. Acad. Sci. Paris, 261, (1965), p. 5462

(45) J.C. POIGNET
Thèse, Grenoble, (1971)

(46) H.A. LAITINEN, W.S. FERGUSON
Anal. Chem., 29, (1957), p. 4

(47) H.A. LAITINEN, H.C. GAUR
Anal. Chim. Acta, 18, (1958), p. 1

(48) W.H. REINMUTH
Anal. Chem. 33, (1961), p. 485

(49) N.G. BUKUN, N.S. TKACHEVA, E. UKSHE
Elektrokhimiya, 4, (1968), p. 1231

(50) E. SCHMIDT, H. PFANDER, H. SIEGENTHALER
Electrochim. Acta, 10, (1965), p. 429

(51) W.K. BEHL
U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD 696 430, (1969)

(52) H. GERISCHER, M. KRAUSE
Z. Phys. Chem. Soc. 81, (1959), p. 5077

(53) P. CARLE
Thèse, Grenoble, (1969)

(54) M. RUBAUD
Thèse, Grenoble, (1970)

(55) K. SCHULZE, H. HOFF
Electrochim. Acta, 17, (1972), p. 119

(56) J. THONSTAD, S. ROLSETH
23è Meeting I.S.E., Stockholm, (1972)

(57) H. MATSUDA, S. OKA, P. DELAHAY
J. Am. Chem. Soc., 81, (1959), p. 5077

(58) K.J. VETTER
Z. Phys. Chem., 194, (1950), p. 284

(59) T. BERZINS, P. DELAHAY
J. Am. Chem. Soc., 75, (1953), p. 4205

(60) P.A. MALACHESKY
Anal. Chem. 41, (1969), p. 1493

(61) J. AMOSSE, B. NGUYEN, M.J. BARBIER
J. Electroanal. Chem., 28, (1971), App. 6-8

(62) K.B. OLDHAM, R.A. OSTERYOUNG
J. Electroanal. Chem., 11, (1966), p. 397

(63) J. BOUTEILLON
Thèse, Grenoble, (1969)

(64) T.P. DIRKSE, N.A. HAMPSON
Electrochim. Acta, 17, (1972), p. 383.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL - ETUDE PAR POTENTIOMETRIE ET COULOMETRIE 3

1, 1. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES GENERALES 3

1,11 - Four 3

1,12 - Cellules d'électrolyse 3

1,13 - Electrolyte 4

1, 131. Solvant 4

1, 1311 - Propriétés 4

1, 1312 - Déshydratation 5

1, 132. Soluté 6

1, 2. - ETUDE DU SOLUTE A L'EQUILIBRE 7

1,21 - Données sur la stabilité des ions du platine 7

1, 211. En milieu aqueux 7

1, 212. En milieu de sels fondus 8

1,22 - Conditions expérimentales 8

1, 221. Cellule et électrodes 8

1, 222. Montage électronique 9

1,23 - Potentiométrie après additions successives d'hexachloroplatinate de potassium 9

1,24 - Potentiométrie après variations de la concentration par voie électrochimique 10

1, 241. Solutions obtenues par oxydation anodique du platine 10

1, 242. Réduction cathodique des solutions de K_2PtCl_6 .. 11

1,25 - Discussion des résultats 12

1, 251. 12

1, 252. 12

1, 253. 12

1, 254. 13

1, 255. 14

1, 256. Conclusion 15

2. ETUDE PAR VOLTAMMETRIE 17

2, 1. - PRINCIPE DE LA METHODE VOLTAMMETRIQUE 17

2,11 - Processus réversible impliquant uniquement des espèces solubles 17

2,12 - Processus réversible avec formation de dépôt insoluble 18

2,13 - Processus d'électrode totalement irréversible 19

2,14 - Détermination des conditions d'application de la méthode voltammétrique 20

2, 141. Influence de la diffusion cylindrique 20

2, 142. Influence de la chute ohmique 20

2, 143. Influence de la charge de la double couche 21

2, 144. Limites d'utilisation de la voltammétrie 22

2, 2. - MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE 22

2,21 - Electrodes 22

2,22 - Montage électronique 23

2, 3. - ETUDE DU COMPORTEMENT D'UNE ELECTRODE DE PLATINE DANS LES SOLUTIONS D'HEXACHLOROPLATINATE DE POTASSIUM 23

2,31 - Polarisations cathodiques 23

2, 311. Exploration dans le domaine d'électroactivité du solvant 24

2, 3111 - $0\ V > \eta > -1,0\ V$ 24

2, 3112 - $-1,0\ V > \eta > -1,5\ V$ 24

2, 3113 - $-1,5\ V > \eta > -2,7\ V$ 25

2, 312. Réduction cathodique des ions du platine 25

2, 3121 - Etude de la réaction d'électrode 25

2, 3122 - Détermination du coefficient de diffusion 26

2,32 - Polarisations anodiques 26

2, 321. Passivation anodique 27

2, 322. Phénomènes anodiques ultérieurs 27

2, 4. - ETUDE COMPARATIVE AVEC ELECTRODES D'OR ET DE CARBONE VITREUX 28

2,41 - Electrode d'or 28

2,42 - Electrode de carbone vitreux 28

2, 421. Exploration dans le domaine d'électroactivité du solvant 28

2, 422. Identification de la vague C 29

2, 423. Remarque sur l'équilibre de dismutation des ions $PtCl_4^{=}$ 31

3. ETUDE PAR CHRONOPOTENTIOMETRIE 32

3, 1.- PRINCIPE DE LA METHODE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE 32

3,11 - Courbe e = f(t) 32

3,12 - Mesure des coefficients de diffusion 32

3,13 - Etude de la réaction d'électrode 33

3, 131. Critères de réversibilité 33

3, 132. Critère de solubilité. Détermination du nombre d'électrons échangés 34

3,14 - Conditions d'application de la méthode chronopotentiométrique 34

3, 141. Influence de la diffusion cylindrique 35

3, 142. Influence de la charge de double couche 35

3, 143. Influence de la convection naturelle..... 35

3, 2. - MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE 35

3,21 - Electrodes 35

3,22 - Montage électronique 36

3,23 - Mesure du temps de transition 36

3, 3. - ETUDE DE LA REDUCTION CATHODIQUE DES IONS DU PLATINE SUR ELECTRODE DE PLATINE 37

3,31 - Vérification de la loi de SAND; réversibilité de la réaction d'électrode 37

3,32 - Détermination du caractère insoluble du dépôt; nombre d'électrons échangés 37

3,33 - Mesure du coefficient de diffusion 38

3, 4. - ETUDE DE L'OXYDATION ANODIQUE DU PLATINE 39

3, 5. - ETUDE DES COUPLES Pt(II) /Pt et Pt(IV) /Pt(II) SUR CARBONE VITREUX 40

3,51 - Aspect des courbes e(t) 40

3,52 - Couple Pt(II) / Pt 40

3,53 - Couple Pt(IV) / Pt(II) 40

3, 6. - CORRELATION ENTRE LES DONNEES DE LA VOLTAMMETRIE ET DE LA CHRONOPOTENTIOMETRIE POUR LA DETERMINATION de n 42

4. ETUDE A L'AIDE DES METHODES DE DOUBLE IMPULSION 43

4, 1. - PRINCIPE DE LA METHODE DE DOUBLE IMPULSION GALVANOSTATIQUE 43

4, 2. - MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE 44

4,21 - Cellule et électrodes 44

4,22 - Montage électronique 45

4,23 - Performances expérimentales 46

4,24 - Difficultés liées à l'importance de la chute ohmique. 46

4, 3. - DETERMINATION DES PARAMETRES de TRANSFERT 47

4,31 - Principe de la détermination 47

4,32 - Réciprocité de l'étape de transfert. Densités de courant d'échange 48

4,33 - Nombre d'électrons échangés au cours de l'étape de transfert 49

4, 4. - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS A L'AIDE DE LA METHODE DE DOUBLE IMPULSION POTENTIOSTATIQUE 50

4, 5. - PROPOSITION D'UN MECANISME 51

4, 6. - COMPARAISON DES RESULTATS AVEC CEUX D'ETUDES ANTERIEURES 53

CONCLUSION 55

VU

Grenoble, le juillet 1972

Le Président de la thèse

L. BONNETAIN

VU et permis d'imprimer,

Grenoble, le juillet 1972

Le Président de l'Université Scientifique et Médicale

M. SOUTIF